ORSAY
n° d'ordre : 1697

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Madame JOZEFCZAK-IHLER, Monique

SUJET : Contribution à l'étude des anthracites. Etude de l'influence de divers facteurs susceptibles de rendre la texture accessible à certains absorbats tels que l'azote, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre.

soutenue le 15 décembre 1976 devant la Commission d'examen

MM. MICHEL Président
BASTICK
GUERIN
DUVAL
HOYNANT
GRILLET

ORSAY
n° d'ordre : 1697

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Madame JOZEFCZAK-IHLER, Monique

SUJET : Contribution à l'étude des anthracites. Etude de l'influence de divers facteurs susceptibles de rendre la texture accessible à certains absorbats tels que l'azote, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre.

soutenue le 15 décembre 1976 devant la Commission d'examen

MM. MICHEL Président
BASTICK
GUERIN
DUVAL
HOYNANT
GRILLET

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

A MA MERE,

A MON MARI,

A MES ENFANTS,

Témoignage de vive affection.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Henri GUERIN

Hommage respectueux.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0021

- AVANT-PROPOS -

Ce travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur Henri GUERIN et exécuté sous sa bienveillante direction dans son Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles de l'Université PARIS-SUD.

Qu'il nous permette de lui exprimer notre gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et pour la formation que nous avons acquise dans son Laboratoire.

Que Madame M. BASTICK, Professeur à l'Université NANCY I, reçoive l'expression de notre reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. MICHEL pour avoir accepté de présider notre Jury, à Monsieur le Professeur X. DUVAL et à Messieurs G. HOYNANT et Y. GRILLET pour avoir bien voulu en faire partie.

Nous tenons également à remercier Mademoiselle M. FRANÇOIS dont la collaboration nous a toujours été très précieuse.

INTRODUCTION

De nombreux carbones tels que graphite, cokes de pétrole, cokes de brai, cokes métallurgiques, charbons de bois et même diamant, tous caractérisés par des textures différentes, ont fait l'objet de diverses études au Laboratoire du Professeur H. GUERIN.

Le but de ce travail a été d'étendre cette étude aux anthracites qui présentent la particularité, ou bien d'avoir subi une transformation métamorphique tels que les peranthracites, ou bien de n'avoir que partiellement subi cette transformation : anthracites vrais. Dans l'un ou l'autre cas, les échantillons initiaux doivent être traités à une température relativement élevée avant d'être l'objet de toute étude afin d'éliminer les matières volatiles susceptibles de résulter d'une pyrolyse.

C'est ainsi que dans la zone de carbonisation 500-1000°C, domaine de températures dans lequel prend naissance la plus grande partie des matières volatiles, nous avons mis en évidence le blocage classique de la porosité par effet du traitement thermique déjà constaté sur d'autres carbones. Nous avons, par la suite, cherché un moyen d'éviter ce blocage par une gazéification préalable par l'oxygène des produits initiaux, que nous avons définie par le terme de "préoxydation".

Nous avons examiné non seulement la texture poreuse des échantillons traités sous vide à 1000°C mais aussi leur gazéification par l'oxygène qui nous a permis d'observer un phénomène de chimisorption que nous n'avions pu mettre en évidence sur des échantillons traités à des températures correspondant à la zone de graphitation.

Traités à des températures de 1000 à 3000°C correspondant au domaine de graphitation, les anthracites présentent jusque vers 1800°C toutes les caractéristiques des carbones durs, puis subissent une transformation soudaine qui les rend graphitables. Cette particularité laissait supposer que ces produits se comporteraient différemment des autres carbones lors de la graphitation. Nous avons alors étudié leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'anhydride carbonique après traitement à des HTT (plus haute température atteinte lors du traitement thermique) comprises entre 1000 et 3000°C.

Le travail sera exposé suivant le plan ci-dessous :

- Chapitre I : Présentation des produits étudiés.

- Chapitre II : Méthodes d'étude de la texture poreuse.

- Chapitre III : Influence de la température du traitement thermique sur le comportement de quelques anthracites.

- Chapitre IV : Etude de la gazéification par l'oxygène des produits pyrolysés à 1000°C.

- Chapitre V : Influence d'une préoxydation sur la texture poreuse.

- Conclusions générales.

- C H A P I T R E I -

Présentation des produits étudiés

Plan du chapitre

1. Description des anthracites.

2. Essais de caractérisation.

   2.1. Mode opératoire.

   2.2. Résultats.

   2.3. Conclusions.

3. Mise en évidence des deux groupes d'anthracites.

   3.1. Existence de deux catégories.

   3.2. Mode opératoire des pyrogénations sous vide.

   3.3. Résultats.

   3.4. Conclusions.

1. Description des anthracites.

Nous disposons de quatre échantillons de provenances diverses : La Mure (Isère), Donetz (U.R.S.S.), Douai et Cévennes. Avant broyage, les échantillons sont constitués de morceaux bien compacts, très brillants dont les surfaces sont irrégulières. Les parties planes sont rares et la cassure est généralement conchoïdale.

Un concassage réduit l'échantillon global en morceaux de diamètres de quelques centimètres. Afin d'obtenir un échantillon représentant aussi fidèlement que possible la composition du lot, nous avons appliqué la méthode des secteurs (1). On opère alors un broyage suivi d'un tamisage afin d'obtenir des grains correspondant à la granulométrie 27-31 AFNOR (0,4-1 mm).

2. Essais de caractérisation.

2.1. Mode opératoire.

Ces essais comportent l'analyse immédiate et l'analyse élémentaire.

. L'analyse immédiate comprend la détermination du taux d'humidité, du taux de cendres et de l'indice de matières volatiles.

Rappelons que le taux d'humidité représente la perte de masse résultant d'un chauffage de 100 mg de produit pendant 2 h.30 à 105-110°C (2).

Le taux de cendres est la proportion de résidus minéraux restant après combustion du produit à l'air, dans un four à moufle (3).

Nous avons porté dans le tableau I.1 la composition des cendres pour chaque échantillon*.

---

* Ces déterminations ont été réalisées au Laboratoire de l'IRSID dans le Service de Monsieur JAUDON auquel nous exprimons nos vifs remerciements.

Tableau I.1

Echantillons	LA MURE	DONETZ	DOUAI	CEVENNES
SiO_2	46,40	27,30	49,70	51,60
Fe_2O_3	11,25	26,10	4,85	9,10
Al_2O_3	25,10	19,10	26,70	26,80
CaO	9,25	8,80	11,30	9,50
MgO	0,75	0,35	0,15	0,65
V_2O_5	< 0,30	0,30	0,30	n.d.
T_iO_2	0,90	0,46	0,91	n.d.
Mn_2O_3	0,15	0,20	0,075	0,14
P_2O_5	0,80	0,70	0,20	< 0,0050
SO_4^{--}	4,17		3,75	0,75

On peut remarquer, d'après les valeurs rassemblées dans le tableau I.1, que la composition des cendres de l'anthracite du Donetz s'éloigne de celles relatives aux autres anthracites, notamment en ce qui concerne SiO_2, Al_2O_3 pour lesquels on note les plus faibles pourcentages et Fe_2O_3 pour lequel on relève la plus forte teneur.

Quant aux matières volatiles, elles sont définies comme les produits prenant naissance et se dégageant au cours de la pyrolyse du combustible dans des conditions bien déterminées.

. L'analyse élémentaire détermine les pourcentages de carbone et d'hydrogène de l'échantillon en brûlant celui-ci dans un courant d'oxygène sec. L'appareil utilisé est "l'appareil automatique A. ETIENNE et J. HERMANN" auquel il a été apporté quelques modifications, (5). En effet, cet appareil était prévu pour opérer sur des prises d'essai de 10 à 15 mg et à la sortie du tube de combustion la vapeur d'eau et le gaz carbonique devaient être recueillis respectivement dans des absorbeurs à perchlorate de magnésium (ou anhydrone) et à amiante sodé (ou ascarite).

Etant donné la teneur en hydrogène des anthracites, il était nécessaire de brûler des échantillons de 100 mg au minimum et, dans ces conditions, l'absorbeur à ascarite, par suite du dégagement assez important de gaz carbonique, s'obstruait après chaque combustion ; aussi, nous avons remplacé l'amiante sodé par une solution de potasse à 40 % dans un absorbeur à boules de Liebig.

Le mode opératoire est alors le suivant :
une masse de 100 mg de produit, de granulométrie inférieure à 0,4 mm, est introduite dans le tube à combustion puis portée progressivement à la température de 900°C, température à laquelle elle est maintenue 35 minutes dans un courant d'oxygène de $1 l.h^{-1}$. Les gaz résultant de la combustion, anhydride carbonique et vapeur d'eau, traversent les tubes à absorbants spécifiques. La différence de masse des absorbeurs après et avant combustion permet d'obtenir les teneurs en carbone et hydrogène du produit étudié.

2.2. Résultats.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.2.

2.3. Conclusions.

Ces résultats font apparaître des différences entre les anthracites de La Mure et du Donetz et les deux autres. En effet, nous constatons que l'indice de matières volatiles est inférieur à 5 % pour les échantillons de La Mure et Donetz alors qu'il est de l'ordre de 8-10 % pour les anthracites des Cévennes et de Douai. Quant à la teneur en carbone, ce sont les échantillons de La Mure et du Donetz qui ont les pourcentages les plus élevés.

3. Mise en évidence des deux groupes d'anthracites.

3.1 Existence des deux groupes.

Cette tendance des anthracites à se répartir en deux catégories se trouve confirmée par les résultats des fractionnements thermiques des produits de la pyrogénation sous vide.

- TABLEAU I.2. -

Nature de l'échantillon	Analyse immédiate			Analyse élémentaire				
				Résultats sur produits bruts		Résultats sur produits secs et exempts de cendres		Résultats sur produits secs et exempts de cendres
	Taux d'humidité %	Taux de cendres % (sur produits secs)	Indice de matières volatiles % (sur produits secs)	Hydrogène %	Carbone %	Hydrogène %	Carbone %	O + N + S (par différence) %
La Mure	2,9	3,6	2	2,1	90,3	1,9	96,6	1,5
Donetz	3,7	4,3	4,3	2,3	88	2,05	95,6	2,35
Douai	0,9	13,4	8	3,3	80	3,73	94,6	1,67
Cevennes	0,8	8	9,5	3,7	85	3,96	93,2	2,84

En effet, l'étude d'un grand nombre de combustibles anthraciteux a conduit P. LEBEAU (6) à les répartir en deux groupes, se distinguant nettement par le volume des produits gazeux qu'ils dégagent sous l'influence d'une chauffe sous vide. C'est ainsi que les volumes de gaz recueillis et l'allure de la courbe représentant le dégagement des gaz en fonction de la température, permettent de distinguer les "peranthracites"* des "anthracites vrais".

3.2 Mode opératoire des pyrogénations sous vide.

Les pyrogénations sous vide ont été effectuées dans un appareil (7) comprenant un tube fermé horizontal en silice disposé à l'intérieur d'un four et relié à une trompe à mercure du type "Sprengel" permettant d'obtenir un vide de 10^{-4}mm de Hg ; elles ont été conduites selon la méthode classique de Lebeau en procédant à des chauffes progressives par paliers de 100 en 100°C, jusqu'à 1000°C sur des échantillons de 1g. La température pour chacun de ces intervalles, atteinte aussi rapidement que le permet le régime du four, est maintenue pendant une heure, des essais préalables ayant montré que le dégagement est pratiquement total dans ces conditions. Les gaz dégagés durant chaque palier sont recueillis et analysés sur la cuve à mercure conformément à la méthode générale de LEBEAU et DAMIENS (7) par absorption, combustion et volumétrie.

3.3 Résultats.

Nous avons porté sur les figures I.1 , I.2 , I.3 , I.4 les volumes de gaz dégagés en fonction des températures de chauffe, pour les 4 échantillons.

. Pour l'anthracite de La Mure, (fig. I.1) nous constatons que le volume total dégagé par palier est maximum pour la température de 900°C et atteint 48cm^3. Nous remarquons que c'est l'hydrogène qui constitue la plus grande partie du gaz dégagé par palier, à partir de 600°C.

---

* Certains auteurs les désignent "méta-anthracites".

Fig. I.1_ Pyrogénation sous vide de 1g d'anthracite de La Mure

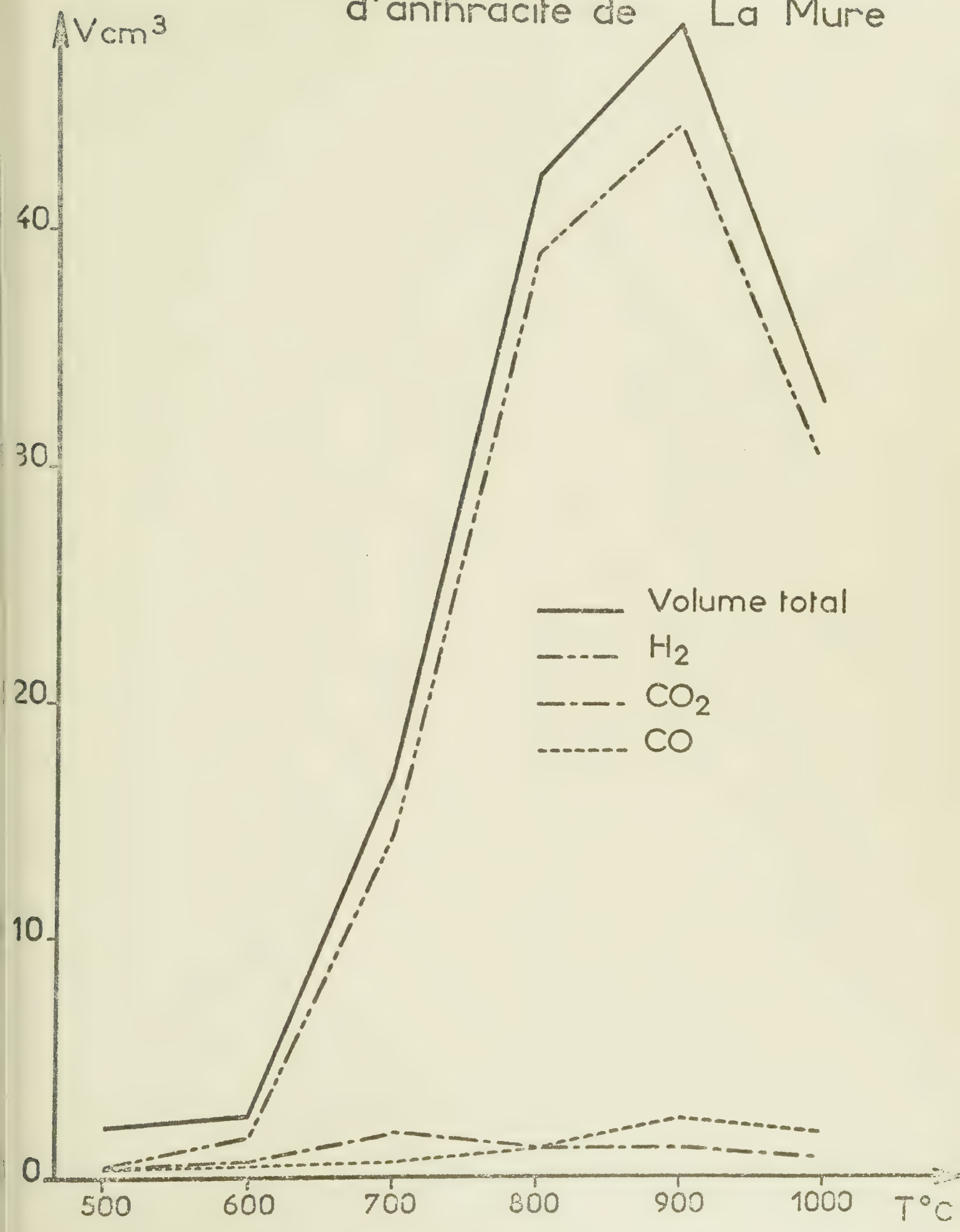


Fig.I.2_Pyrogénation sous vide de 1g d'anthracite du Donetz

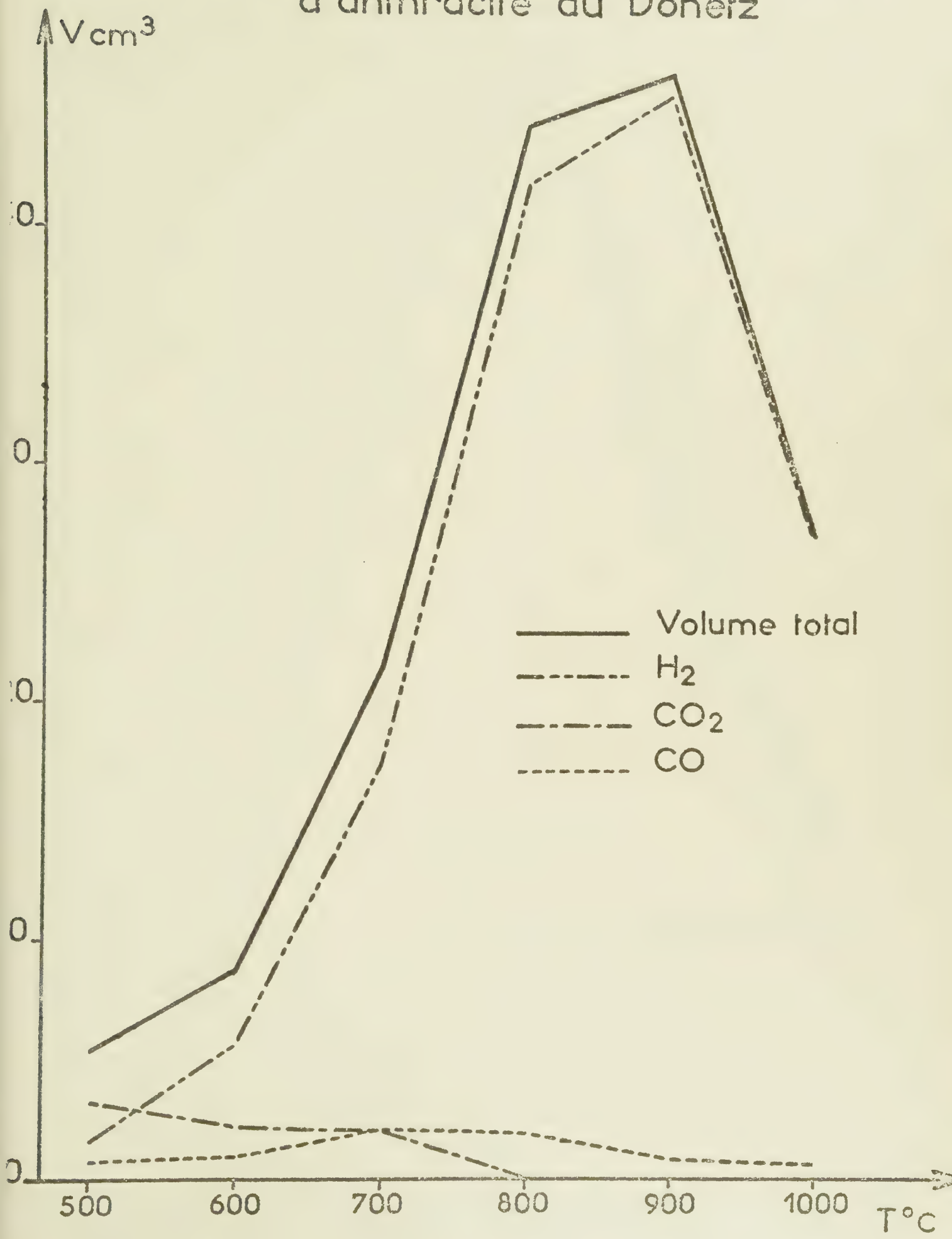


fig. I.3_Pyrogénation sous vide de 1g d'anthracite de Douai

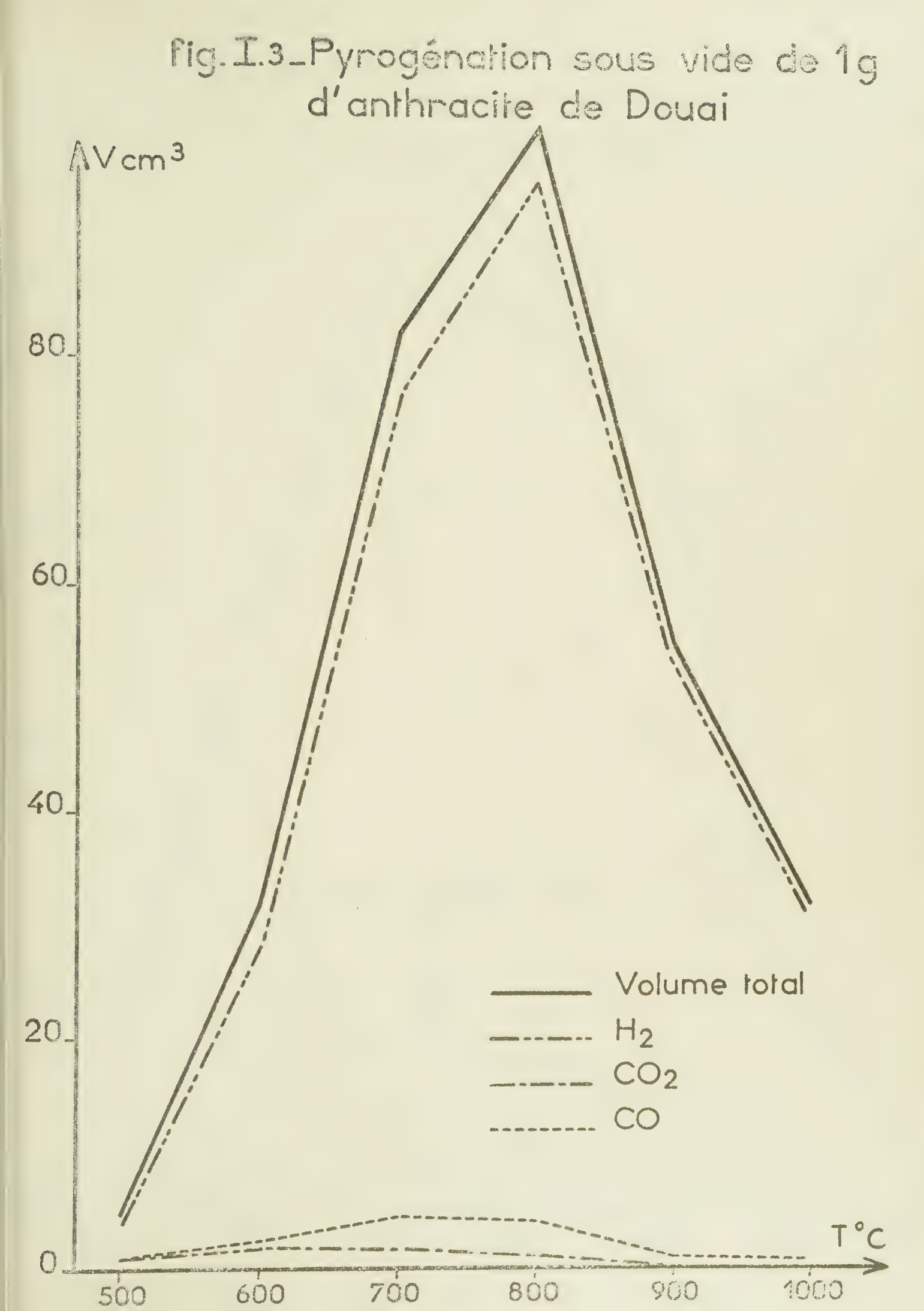
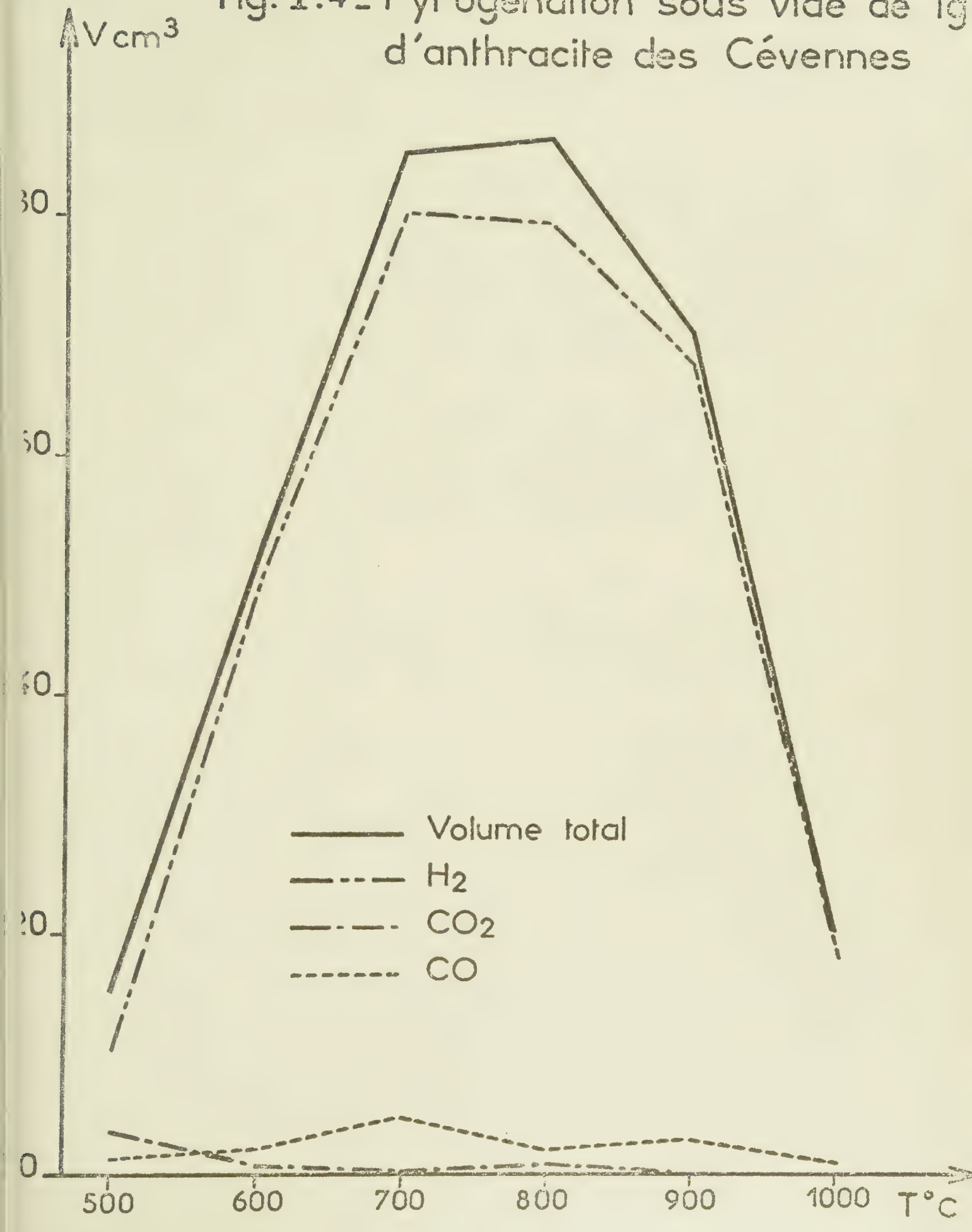


fig. I.4 - Pyrogénation sous vide de 1g d'anthracite des Cévennes



L'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone présentent des dégagements maximals pour des températures respectives de 700 et 900°C. Toutefois, ces volumes gazeux sont très faibles puisqu'ils n'excèdent pas 1,75 cm^3 pour CO_2 et 2,5 cm^3 pour CO.

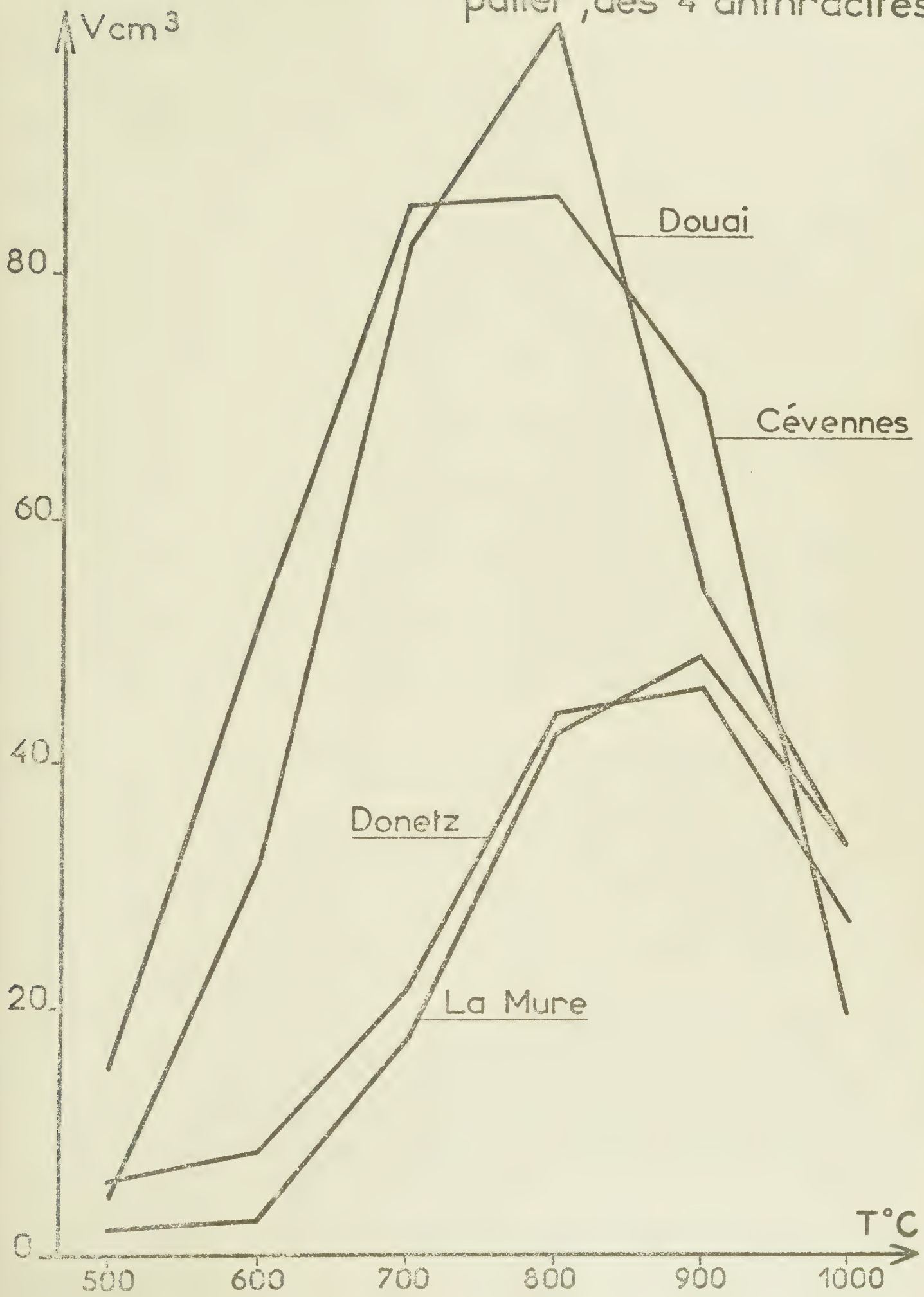
. Pour l'anthracite du Donetz (fig. I.2), le dégagement gazeux maximal par palier est du même ordre de grandeur que pour l'anthracite de La Mure et se situe également à 900°C. L'hydrogène constitue toujours le gaz le plus abondant. Le dégagement d'anhydride carbonique présente un maximum pour une température de 500°C ; quant à l'oxyde de carbone, sa teneur s'élève lentement jusqu'à 700°C pour diminuer ensuite.

. Le maximum de dégagement gazeux par palier lors de la pyrolyse de l'anthracite de Douai (fig. I.3) se produit à 800°C. L'hydrogène constitue toujours la proportion la plus importante du gaz. Quant à l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone, leurs volumes maximals respectifs sont de 1,5 cm^3 et 4,5 cm^3.

. Quant à l'anthracite des Cévennes (fig. I.4), on ne peut parler d'un maximum de dégagement mais d'un palier à 700-800°C. L'anhydride carbonique se dégage le plus à 500°C et l'oxyde de carbone à 700°C.

Afin de comparer les résultats obtenus après pyrolyse de nos échantillons, nous avons représenté sur la figure I.5 les variations de volumes totaux dégagés par paliers successifs de 100°C, en fonction des températures de chauffe pour chacun des échantillons. Ces résultats mettent en évidence l'existence de deux groupes d'anthracites, d'une part les anthracites de La Mure et du Donetz qui fournissent un volume total gazeux inférieur à 150 cm^3 pour une prise d'essai de 1g., d'autre part, les échantillons de Douai et des Cévennes qui donnent lieu, dans les mêmes conditions, à un dégagement supérieur à 300 cm^3. La forme des graphiques est elle-même caractéristique des deux types de combustibles. On remarque notamment que pour les échantillons de La Mure et du Donetz, le dégagement maximal se produit à 900°C tandis que pour les anthracites de Douai et des Cévennes, il se manifeste à 800°C.

Fig. I.5 - Volume total dégagé par palier, des 4 anthracites



3.4 Conclusions.

Ces deux groupes que nous venons de mettre en évidence correspondent aux deux catégories proposées par LEBEAU, dès 1930 (6), lors de l'examen d'un grand nombre d'anthracites. Ces deux catégories se distinguent nettement par la quantité des produits gazeux qu'ils dégagent sous l'influence d'une chauffe sous vide et qui est variable d'un gisement à l'autre. C'est ainsi que pour le groupe comprenant les échantillons de Douai et des Cévennes, le volume gazeux total atteint 300 cm^3 pour une prise d'essai de 1g. : ces produits appartiennent à la classe des "anthracites vrais ", susceptibles de fournir un volume gazeux à la tonne du même ordre de grandeur que les houilles les plus riches en matières volatiles. Par contre, pour les échantillons de La Mure et du Donetz, le dégagement gazeux est nettement plus faible : environ la moitié des précédents ; ces échantillons forment le groupe des "peranthracites"; ces derniers représentent une variété différenciée des combustibles fossiles. On peut considérer les peranthracites comme des combustibles très différents, ayant subi une sorte de cokéfaction naturelle. Il s'agit donc de charbons fossiles dont la transformation vers un graphite a été plus poussée que pour les anthracites vrais. Ils représentent en effet les espèces naturelles les plus riches en carbone, en dehors du graphite et du diamant.

Ces considérations sont justifiées par les résultats de l'analyse immédiate et de l'analyse élémentaire qui avait déjà révélé une tendance des échantillons à se répartir en deux groupes : l'un regroupant les échantillons de La Mure et du Donetz dont l'indice de matières volatiles et le taux de cendres ne dépassent pas 4,5 % pour un taux de carbone de l'ordre de 95 %, l'autre correspondant aux anthracites de Douai et des Cévennes dont le taux de cendres et l'indice de matières volatiles atteignent 8 %.

Les résultats concernant les pourcentages d'humidité, 2,9 % et 3,7 % pour les échantillons de La Mure et du Donetz, 0,8 % et 0,9 % pour les anthracites de Douai et des Cévennes mettent également en évidence un comportement distinct suivant le groupe auquel appartiennent les produits. Nous verrons par la suite que ces variations sont dues à des textures poreuses différentes.

- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-:-:-:-

1. A.F.N.O.R. NF M01-003, avril 1967 (Echantillonnage).

2. A.F.N.O.R. NF M03-002, septembre 1973 (taux d'humidité).

3. A.F.N.O.R. NF M03-003, juillet 1962 (taux de cendres).

4. A.F.N.O.R. NF M03-004, octobre 1967 (Indice de matières volatiles).

5. M. IHLER, D.E.S. Orsay 1964.

6. P. LEBEAU. Annales de l'Office National des Combustibles Liquides 95.

7. H. GUERIN. Traité de manipulation et d'analyse des gaz - Masson 1952 .26.

- C H A P I T R E II -

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Méthodes d'étude de la texture poreuse

Plan du chapitre

1. Détermination de la texture par densité à l'hélium.

    1.1. Principe de la méthode.

    2.2. Mode opératoire.

2. Détermination de la texture par mesures d'adsorption.

    2.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K.

    2.2. Exploitation des isothermes d'adsorption de CO_2 à 273 et 293 K.

3. Conclusions.

1. Détermination de texture par densité à l'hélium.

1.1 Principe de la méthode.

Pour déterminer les caractéristiques volumiques des corps poreux, on fait couramment appel à des mesures de densité. On distingue la densité vraie ou densité du solide qui représente la densité de la phase solide elle-même, et la densité apparente appelée aussi densité de contour ou densité de grain qui est rapportée au volume du grain limité par sa surface externe. La densité vraie et la densité de contour sont les caractéristiques du matériau carboné. Ce sont des grandeurs purement théoriques.

Il est d'usage d'appeler "densité réelle" ou densité pycnométrique la densité effectivement mesurée par pycnométrie, dans des conditions données, avec un fluide déterminé qui pénètre plus ou moins profondément dans la texture poreuse(1).

Pour déterminer des densités par pycnométrie, on jauge le volume V d'un pycnomètre vide, puis, après y avoir placé un échantillon de masse connue m, on mesure le volume résiduel V'. On en déduit $d = \frac{m}{V-V'}$, V-V' représentant le volume occupé par l'échantillon. Le volume ainsi attribué au corps poreux dépend essentiellement de la pénétration plus ou moins grande, à l'intérieur des pores, du fluide pycnométrique. Il faudrait théoriquement utiliser des fluides qui pénètrent dans tous les pores pour mesurer la densité vraie et dans aucun pore pour mesurer la densité apparente. La texture des carbones comportant des pores fermés inaccessibles à tous les fluides, on ne peut prétendre déterminer la densité de leur phase solide.Les méthodes pycnométriques ne permettent donc d'atteindre qu'une densité pratique correspondant à un solide dont les pores fermés sont assimilés à du solide plein et qui représente la masse volumique de l'ensemble : phase solide et porosité fermée.

L'hélium est le fluide pycnométrique le plus fréquemment utilisé; du fait de son diamètre moléculaire très petit (de l'ordre de 2 Å), ce gaz peut donc pénétrer dans les pores les plus fins et l'on a longtemps considéré qu'à la température ambiante, l'hélium n'était pratiquement pas adsorbé. En fait, d'après les travaux de certains auteurs (2), on ne devrait pas méconnaître l'existence de l'adsorption d'hélium.

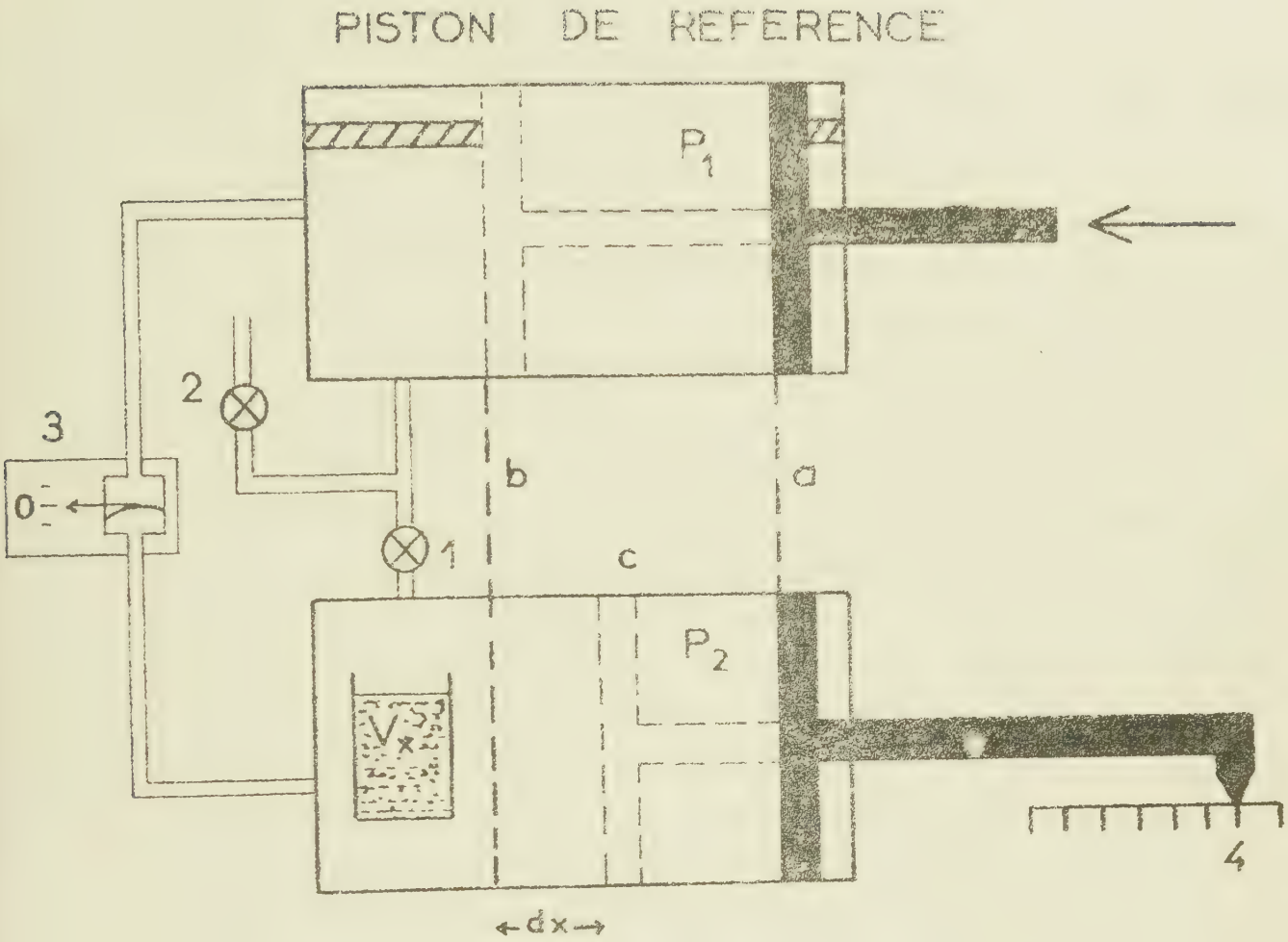
CHICHE et PREGERMAIN (3) estiment toutefois que l'adsorption d'hélium est tout à fait négligeable sur une surface plane, même d'une centaine de mètres carrés et qu'elle ne serait mesurable que lorsqu'une porosité très fine, par rapprochement des parois opposées permet aux forces d'adsorption d'atteindre une valeur plus élevée. Le pouvoir adsorbant d'un carbone vis-à-vis de l'hélium dépendra donc de sa texture : une forte adsorption d'hélium correspondra à une surface étendue et à une porosité extrêmement fine. Une forte capacité d'adsorption par unité de surface sera donc associée à une forte densité et inversement.

Les déterminations de densité peuvent être perturbées par un phénomène de"dérive" que ROSSMAN et SMITH (4) ont observé les premiers sur des noirs de carbone. En effet, l'atome d'hélium peut rencontrer une certaine difficulté à pénétrer dans les pores extrêmement fins et la diffusion de ce gaz dans le milieu poreux s'effectue donc très lentement, ce qui se traduit par une dérive dont l'importance dépendra de la texture des carbones considérés.

Comme nous le verrons par la suite, nous avons observé pour certains échantillons une telle dérive. Nous nous sommes alors imposés un temps de contact tel que nous obtenions une courbe asymptotique (d en fonction du temps).

1.2. Mode opératoire.

Pour ces déterminations de texture par densité à l'hélium, nous avons utilisé un "pycnomètre à comparaison d'air" muni d'un manifold à trois entrées permettant de travailler sous vide ou sous pression de gaz (fig. II.1). Tout échantillon devra être dégazé au préalable sous un vide de 10^{-3}mm de Hg, les deux pistons étant en position a et la vanne de couplage étant ouverte; puis on introduit de l'hélium. Lorsque l'appareil est rempli d'hélium, on ferme la vanne de couplage et on amène le piston P_1 en position b. A l'aide du piston P_2 on rétablit l'équilibre de pression entre les deux chambres et le manomètre différentiel revient au zéro. Le piston P_2 est alors en position c et la différence b-c est directement proportionnelle au volume cherché.



1 VANNE DE COUPLAGE

2 VANNE DE PURGE

3 MANOMETRE DIFFERENTIEL

4 VOLUME DE L'ECHANTILLON

fig.II.1_ SCHEMA DU PYCNOMETRE

2. Détermination de texture par mesures d'adsorption.

Rappelons que, la surface poreuse jouant un rôle prépondérant en catalyse hétérogène, il est intéressant d'évaluer l'importance de la surface et la répartition poreuse. Nous venons de voir que les déterminations de densité à l'hélium ne nous fournissaient en fait qu'une simple indication sur l'existence éventuelle d'une fine microporosité.

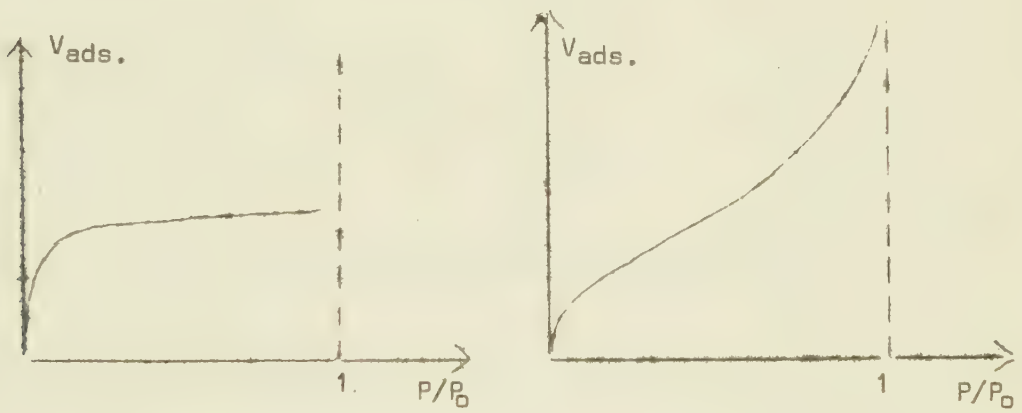
Bien que de nombreux adsorbats aient été utilisés, nous nous sommes limités à l'étude de la texture poreuse des anthracites à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et de dioxyde de carbone à 273 et 293 K. En effet, il est nécessaire de choisir comme adsorbats des gaz dont les molécules soient assez petites, par exemple l'azote; mais dans les conditions opératoires adoptées, les résultats fournis par l'adsorption d'azote ne seraient pas représentatifs de la surface totale étudiée mais seulement de la partie accessible aux molécules d'azote. En effet, à très basse température et dans le cas de pores très étroits, l'énergie d'activation est élevée et l'équilibre d'adsorption n'est pratiquement jamais atteint. Pour obtenir des résultats plus proches des valeurs réelles, il faut augmenter la température d'adsorption ou travailler sous pression et choisir un adsorbat dont les molécules soient assez petites. C'est ainsi que CZAPLINSKI et LASON (5) adsorbent du dioxyde de carbone sous des pressions de 57 atm et que différents auteurs (6, 7, 8) préconisent l'adsorption du dioxyde de carbone à 195 K ; RAMSEY (9) a étudié l'adsorption du dioxyde de carbone à 195 K sur un anthracite ; WALKER et KINI (10) ont réalisé l'adsorption de CO_2 sous une pression de 40 atm et après avoir effectué une série de mesures de surfaces à partir de différents adsorbats, estiment que le meilleur système consiste en l'adsorption du dioxyde de carbone à 298 K. C'est également la conclusion de MARSH et SIEMIENIEWSKA (11) qui utilisent ce même adsorbat sous une pression de 1 atm et interprêtent les résultats par la théorie de DUBININ dérivée elle-même de la théorie potentielle de POLANYI (12). Etant donné les résultats obtenus par MARSH et SIEMIENIEWSKA (13) concernant l'adsorption de dioxyde de carbone à différentes températures sur des anthracites, nous complèterons l'étude des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K par des mesures d'adsorption de dioxyde de carbone à 273 et 293 K dont nous interprèterons les résultats par la méthode de DUBININ ; nous pourrons ainsi évaluer le volume poreux différentiel correspondant aux pores de rayon inférieur à 500 Å dont la classification est la suivante :

- ultramicropores dont les rayons sont inférieurs à 4 Å ,
- micropores dont les rayons sont compris entre 4 et 15 Å,
- et pores de transition (appelés aussi pores intermédiaires) dont les rayons sont compris entre 15 et 500 Å.

Toutes les mesures d'adsorption seront réalisées selon une méthode volumétrique statique.

2.1. Exploitation des isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K.

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption en coordonnées $V = f(P/P_o)$, P et P_o étant respectivement la pression d'équilibre et la ~~pression de vapeur~~ saturante de l'adsorbat. Dans le cas de nos échantillons, nous avons obtenu des isothermes de type I et II de la classification B.E.T. (14) (fig. ci-dessous)



Type I Type II

Les isothermes de type I (ou type de Langmuir) sont caractéristiques de solides comportant beaucoup de micropores inférieurs à 25 Å tandis que les isothermes de type II traduisent la présence de pores de rayon compris entre 25 et 200 Å. C'est ainsi que le seul tracé de l'isotherme donne une idée de la zone où se situe le maximum de la courbe de la répartition poreuse.

Le volume de la monocouche d'adsorbat Vm permettant d'évaluer l'aire de la surface du corps poreux, est calculé par application de la théorie B.E.T. (15), modifiée par JOYNER, WEINBERGER et MONTGOMERY (16).

De plus, l'encombrement des molécules d'adsorbat et leur énergie cinétique liée à la température d'adsorption ne permettent pas l'accessibilité des molécules d'azote aux pores de rayon inférieur à 4 Å. La théorie B.E.T. nous permet donc de déterminer seulement le volume des pores de rayon compris entre 4 et 25 Å. L'expression générale des isothermes s'écrit sous la forme :

$$V = \frac{Vm.C\ \emptyset\ (n,x)}{1 + C\ \theta\ (n,x)} \qquad (1)$$

où V : volume adsorbé à la pression partielle $x = P/P_0$ nécessairement comprise entre 0,05 et 0,3.

Vm : volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche.

C : constante liée à la différence entre la chaleur d'adsorption de la première couche E_1 et la chaleur latente de liquéfaction E_L ($C = \exp. \frac{E_1 - E_L}{RT}$)

n : nombre maximal de couches adsorbées ($1 < n < \infty$)

$$\emptyset(n,x) = \frac{x\left[(1-x)^n - nx(1-x)\right]}{(1-x)^2}$$

$$\theta(n,x) = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$

La relation (1) peut s'écrire sous forme linéaire :

$$\frac{\emptyset\ (n,x)}{V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{\theta(n,x)}{V_m} \qquad (2)$$

Dans la relation (2), on remplace alors V et x par les données expérimentales et on cherche pour n une valeur telle qu'on obtienne une droite. Vm est alors égal à l'inverse du coefficient angulaire de la droite obtenue et la surface spécifique de l'échantillon se calcule en appliquant la relation :

$$S = \sigma\ \frac{Vm\ N}{V_M}$$

où σ : encombrement superficiel d'une molécule d'adsorbat à l'état adsorbé.

N : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire.

- Pour déterminer la surface des pores de transition ($15 < r < 500$ Å), on utilise l'isotherme de désorption d'azote à 77 K en admettant que les pores de transition sont cylindriques. Dans le cas des anthracites, il faut signaler que l'isotherme de désorption d'azote est toujours confondue avec l'isotherme d'adsorption, ce qui semble exclure la présence de pores en forme de bouteille avec un étranglement à la partie supérieure (17).

KELVIN démontre que, dans un capillaire, la pression de vapeur d'un gaz en équilibre avec sa phase condensée vérifie la relation

$$\log P/P_o = -\frac{2 V_M}{rRT} \gamma \cos.\varphi$$

où V_M : volume molaire de l'adsorbat à la température de l'adsorption.

γ : tension superficielle de la phase liquide de l'adsorbat.

φ : angle de contact adsorbat-carbone.

r : rayon apparent du pore.

Il faut alors tenir compte de l'épaisseur des couches adsorbées, d'après l'équation de HALSEY (18)

$$\varphi = Z\left\{\frac{5}{2{,}303 \log P_o/P}\right\}^{1/3}$$

pour l'azote, on admet pour Z, épaisseur moyenne d'une couche, la valeur 4,3 Å.

2.2. Exploitation des isothermes d'adsorption de CO_2 à 273 et 293 K.

L'équation appliquée précédemment pour l'interprétation des isothermes d'adsorption d'azote ne pouvait être utilisée pour celles relatives au dioxyde de carbone, les limites de validité de l'équation n'étant plus valables; nous avons alors exploité la théorie développée par DUBININ (12) qui convient particulièrement pour déterminer le volume des pores de rayon < 15 Å.

Selon DUBININ, le volume correspondant aux molécules adsorbées, W, en fonction du potentiel d'adsorption ΔG peut être considéré comme une fonction de Gauss.

Dans le cas où les adsorbants étudiés comportent des pores très fins, les potentiels d'adsorption des parois opposées se superposent partiellement et la valeur du volume adsorbé, quel que soit l'adsorbat choisi et indépendamment de la température, peut se mettre sous la forme :

$$W = W_o \exp - k\left(\frac{\Delta G}{\beta}\right)^2 \qquad (1)$$

où W_o : volume maximal de la phase adsorbée ou volume total des micropores.

k : constante de distribution des micropores.

β : coefficient relatif d'affinité de l'adsorbat à l'adsorbat-étalon de DUBININ qui est la vapeur de benzène.

ΔG : potentiel d'adsorption = $RT \log P_o/P$.

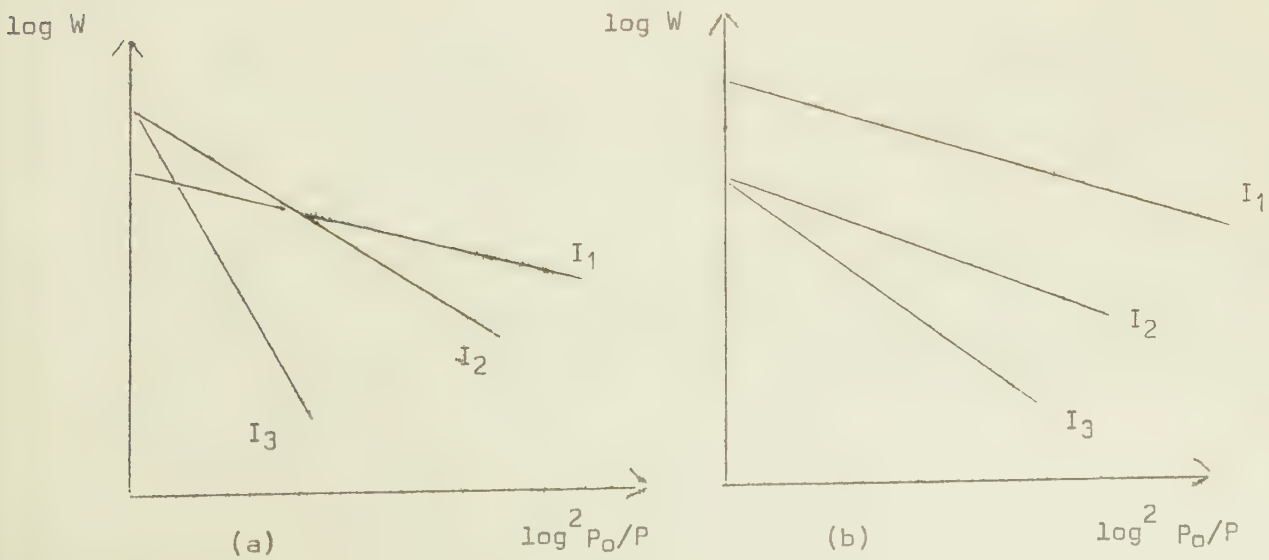
Sous forme linéaire, la relation (1) devient :

$$\log W = \log W_o - D \log^2 \frac{P_o}{P} \qquad (2)$$

où $D = 2{,}303\ k \left(\frac{RT}{\beta}\right)^2$

En traçant la droite représentée par le système de coordonnées $\log W = f(\log^2 P_o/P)$, nous avons ainsi un moyen de déterminer les paramètres W_o et D de la texture microporeuse. D sera d'autant plus grand que le diamètre moyen des micropores est important (19).

Il faut pourtant signaler que si théoriquement l'équation de la courbe caractéristique pour les solides microporeux est indépendante de la nature de l'adsorbat et de la température d'adsorption, il existe toutefois des exceptions (fig. ci-dessous).

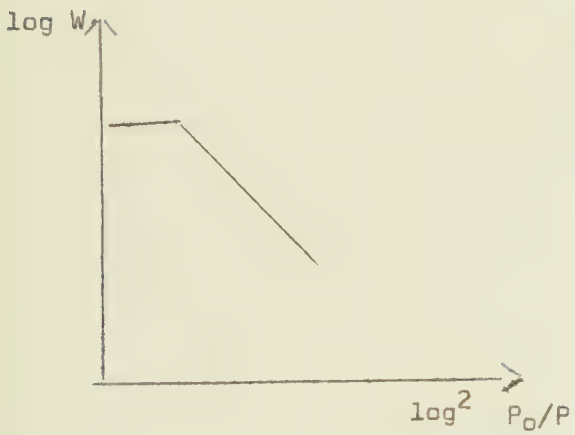


I_1, I_2, I_3 correspondent à des isothermes d'adsorption à trois températures telles que $T_1 < T_2 < T_3$. Théoriquement, pour des échantillons présentant les propriétés des composés de type I de DUBININ, les trois droites sont concourantes : W_o est constant quelle que soit la température d'adsorption.

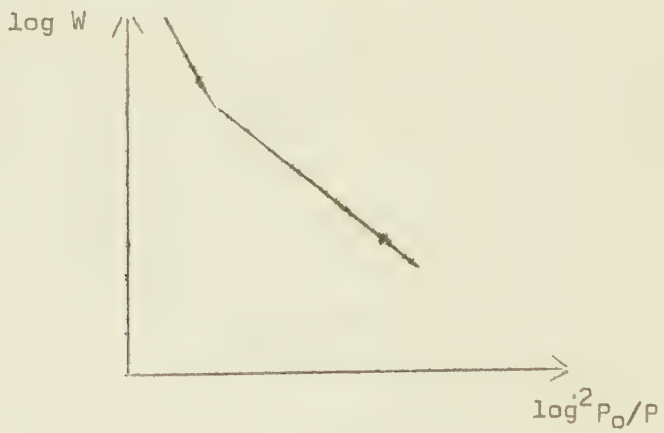
a : les micropores ont des dimensions très petites et l'adsorption est alors combinée à la température la plus basse à un phénomène de diffusion activée. L'énergie d'activation à la température la plus basse est élevée et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est trop long pour que les points expérimentaux correspondent à l'équilibre vrai.

b : une partie des micropores a des dimensions trop larges pour que les hypothèses se rapportant aux potentiels d'adsorption définissant les pores de type I soient exactes.

Il peut aussi se produire une rupture de pente dans la transformée DUBININ. Les deux cas à envisager sont les suivants :



(a')



(b')

a' : la pente relative au domaine des pressions partielles élevées est plus faible que celle correspondant aux basses pressions partielles. D'après FREEMAN (20), les micropores seraient trop étroits.

b' : dans ce cas, la texture serait composée de deux systèmes de micropores. L'isotherme d'adsorption prend une autre forme et on obtient pour un seul solide deux valeurs pour chaque paramètre de texture, W_{o1} et W_{o2}, D_1 et D_2.

3. Conclusions.

Ces méthodes sont les plus fréquemment utilisées ; bien qu'elles présentent certaines difficultés et imperfections, elles permettent d'avoir une idée assez précise de la répartition poreuse, en procédant de la manière suivante :

. la différence entre W_o calculé à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 293 K et V_m calculé à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K fournira la valeur du volume des ultramicropores $r < 4$ Å.

. la différence entre le volume d'azote adsorbé à 77 K pour $P/P_o = 0,3$ et le volume correspondant à l'épaisseur des couches adsorbées à cette pression sur la surface des pores de transition calculé d'après HALSEY, nous indiquera la valeur du volume des micropores 4 Å $< r < 15$ Å.

. le volume des pores de transition sera déterminé d'après l'équation de KELVIN à partir de l'isotherme de désorption d'azote à 77 K pour $0,3 < P/P_o < 0,98$.

Cette étude de la texture poreuse peut se compléter par des déterminations de la chaleur isostérique d'adsorption (q_{st}) par adsorption de SO_2 à 0 et 20°C. Les expériences étant conduites à des températures très inférieures à la température critique de SO_2 (157,2°C), le phénomène d'adsorption peut être assimilé à une condensation et de ce fait l'équation de Clausius-Clapeyron utilisée sous sa forme intégrée ou sous sa forme différentielle : à partir des transformées linéaires des courbes isostères en coordonnées $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)_V$ en tenant compte de l'épaisseur des couches adsorbées aux pressions partielles considérées (équation de Halsey).

- BIBLIOGRAPHIE -

1. M. BASTICK, P. CHICHE et J. RAPPENEAU. Les Carbones, II, 1965, 24, Masson Ed. Paris.
2. J. WEBER et M. BASTICK. Bull. Soc. Chim. 1968, 2702.
3. S. PREGERMAIN et P. CHICHE, J. Chim. Phys. , 1963, 60, 799.
4. R.P. ROSSMAN et W.R. SMITH, Ind. Engng. Chem. , 1943, 35, 972.
5. A. CZAPLINSKI et M. LASON, Archwn, Gorn, P.A.N. , 1965, 10, 53.
6. K.A. KINI. Reports of the 27 th International Congress on Industrial Chemistry, Brussels, 1954, II, 110. Edition des Presses documentaires, PARIS 1964.
7. P.L. WALKER Jr. and I. GELLER. Nature Lond. 1956, 178, 1000.
8. R.B. ANDERSON, L.J. HOFER and J. BAYER, Fuel Lond. 1962, 41, 559.
9. J.W.RAMSEY, Fuel Lond. 1965, 44, 277.
10. P.L. WALKER and K.A. KINI . Fuel Lond. , 1965, 44, 453.
11. H. MARSH and T. SIEMIENIEWSKA, Fuel Lond. 1965, 44, 355.
12. M.M. DUBININ Chem. Rev. 1960, 60, 235.
13. H. MARSH and T. SIEMIENIEWSKA, Fuel Lond. 1967, 46, 441.
14. S. BRUNAUER, DEMING and E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62,1723.
15. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT and E. TELLER. J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
16. L.J. JOYNER, E.B. WEINBERGER et G.W. MONTGOMERY, J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67, 2182.
17. G.D. HALSEY, J. Chem. Phys. 1948, 16, 931.
18. C. CLEMENT, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1962, 17,1336.
19. T.G. LAMOND, H. MARSH. Carbon, 1964, I. 281.
20. E.M. FREEMAN, T. SIEMIENIEWSKA, H. MARSH and B. RAND, Carbon 1970, 8,7.

- C H A P I T R E III -

Influence de la température du traitement thermique sur le comportement de certains anthracites.

Plan du Chapitre

1. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de carbonisation.

1.1. Considérations sur les travaux antérieurs.

1.2. Résultats obtenus à partir du peranthracite de La Mure.

1.3. Conclusions.

2. Etude de différentes pyrolyses à 1000°C.

2.1. Modes opératoires.

2.2. Discussion.

3. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de graphitation.

3.1. Considérations générales concernant l'effet d'un traitement HTT.

3.2. Echantillons étudiés.

3.3. Influence du traitement thermique sur l'oxyréactivité.

3.4. Influence du traitement thermique sur la carboxyréactivité.

3.4.1. Différences fondamentales entre la carboxyréactivité et l'oxyréactivité.

3.4.2. Résultats généraux obtenus.

3.4.3. Rappel de la théorie de l'effet inhibiteur de CO.

3.4.4. Essais complémentaires.

a . Mode opératoire.
b . Résultats obtenus.

4. Conclusions.

Tels qu'ils ont été décrits au chapitre I, les anthracites n'ayant subi aucune graphitation naturelle, doivent être traités à relativement température élevée avant d'être l'objet de toute étude. C'est pourquoi nous envisagerons divers traitements, plus particulièrement dans les domaines de température suivants : le domaine de carbonisation correspondant à des températures comprises entre 600 et 1000°C, la température de 1000°C qui présente l'intérêt de correspondre au maximum de dégagement des matières volatiles et le domaine de graphitation pour des températures entre 1000 et 3000°C.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le dégagement des matières volatiles se produit à partir de 600°C jusqu'à 1000°C, température à laquelle les produits ne sont pratiquement plus à même de dégager des matières volatiles, d'après les résultats d'analyses élémentaires. Le domaine de carbonisation correspond donc à l'élimination progressive de ce qui constitue les matières volatiles, c'est-à-dire CO, CO_2 et surtout hydrogène dont le dégagement risquerait ainsi de perturber toute étude entreprise. Dans le domaine de carbonisation, nous avons limité notre travail à l'anthracite de La Mure dont l'indice de matières volatiles est très faible : 2 %.

Nous avons principalement étudié l'évolution de la texture poreuse au cours de la carbonisation. Par contre, l'étude des produits pyrolysés à 1000°C a été réalisée sur les trois échantillons suivants : peranthracites de La Mure et du Donetz et anthracite des Cévennes, après avoir mis au point le mode de pyrolyse le mieux adapté possible au type de charbons que constituent les anthracites ; ce travail porte non seulement sur l'examen de la texture poreuse des produits ainsi traités à 1000°C mais sur la gazéification par l'oxygène qui nous a permis de mettre en évidence un phénomène de chimisorption ; ce dernier point sera développé dans le chapitre suivant.

Les essais réalisés dans le domaine de graphitation, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 1000°C, que nous noterons par la suite H.T.T., ont porté sur l'évolution des caractéristiques et sur l'étude de la gazéification par l'oxygène et l'anhydride carbonique au cours de la graphitation.

Signalons toutefois que nous n'avons pas obtenu de résultats comparables à ceux mis en évidence par M. FRANÇOIS (1) sur des charbons de bois et BRETEY (2). Nous avons malgré tout essayé de relier ces résultats à la texture poreuse en émettant certaines hypothèses concernant le rapprochement de la texture et de la forme des courbes de réactivité.

1. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de carbonisation.

1.1. Considérations sur les travaux antérieurs.

Divers auteurs, dont Y. TODA (3) et T. SIEMIENIEWSKA (4) ont montré que le traitement thermique dans la zone de carbonisation 600-1050°C a pour effet d'augmenter la capacité totale d'adsorption entre 600 et 700°C puis de la diminuer par blocage des pores, au-delà de 900°C ; c'est également ce qui a été observé pour un échantillon de Pin sylvestre alors que pour un charbon de bois d'Azobé, la capacité totale d'adsorption décroît continûment avec l'augmentation de la température de traitement (5). D'autres auteurs ont étudié l'effet de l'accroissement de la H.T.T. durant la carbonisation, sur la texture d'un "Polish anthracite " par des mesures d'adsorption de CO_2 dans un domaine de température d'adsorption de 195 à 363 K (6).

Nous avons réalisé sur l'anthracite de La Mure, une étude de la texture poreuse par adsorption d'anhydride carbonique à 273 et 293 K complétée par des mesures d'adsorption de SO_2 à 0° et 20°C.

1.2. Résultats obtenus à partir du peranthracite de La Mure.

Les traitements thermiques à 700, 800, 900 et 1000 de l'échantillon de La Mure ont été réalisés dans une thermobalance A.D.A.M.E.L. équipée d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. Le palier de la température finale est de 1 h, le vide de l'ordre de 10^{-5} torr.

Nous avons exprimé les résultats concernant l'étude de la texture en portant sur la figure III.1 , les variations de la capacité d'adsorption totale et des capacités d'adsorption correspondant aux différentes catégories de pores telles que nous les avons déjà définies, en fonction des différentes températures de traitement : 700, 800 , 900 et 1000°C.

Nous constatons une diminution importante de la capacité totale d'adsorption et du volume correspondant aux ultramicropores, de la H.T.T. 700 à la H.T.T. 800. Le décroissement se poursuit plus lentement jusqu'à 1000°C, température à laquelle la texture est bloquée. Signalons que ce sont en grande partie des ultramicropores qui constituent la texture jusqu'à 900°C où ils disparaissent pratiquement totalement au profit d'un développement des pores de transition. Si nous observons ce qui se passe au niveau des micropores, nous voyons que la microporosité garde pratiquement la même valeur pour 700,800 et 900°C. Quant aux pores de transition dont le domaine de dimensions des pores nous intéresse particulièrement puisque nous avons également étudié l'adsorption de SO_2 qui s'effectue essentiellement dans les pores de rayons compris entre 10 et 30 Å, les variations de leur volume présentent deux maxima, à 700 et 900°C.

Les mesures d'adsorption de SO_2 à 0°C et 20°C n'ont donné de résultats exploitables que pour l'échantillon traité à 700°C. En effet, pour le produit carbonisé à 800, les valeurs de la chaleur isostérique q_{st} sont inférieures à la chaleur de liquéfaction E_1 de SO_2, ce qui, d'après divers auteurs (7), (8), (9) traduirait une inaccessibilité partielle des molécules d'adsorbat à la surface interne de l'adsorbant, ces faibles valeurs de q_{st} résultant d'un faux équilibre d'adsorption. Les résultats concernant le produit carbonisé à 700°C sont représentés sur la figure III.2 où nous avons porté les variations de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} en fonction du taux de recouvrement $\theta = \frac{V}{Vm}$ de la surface.

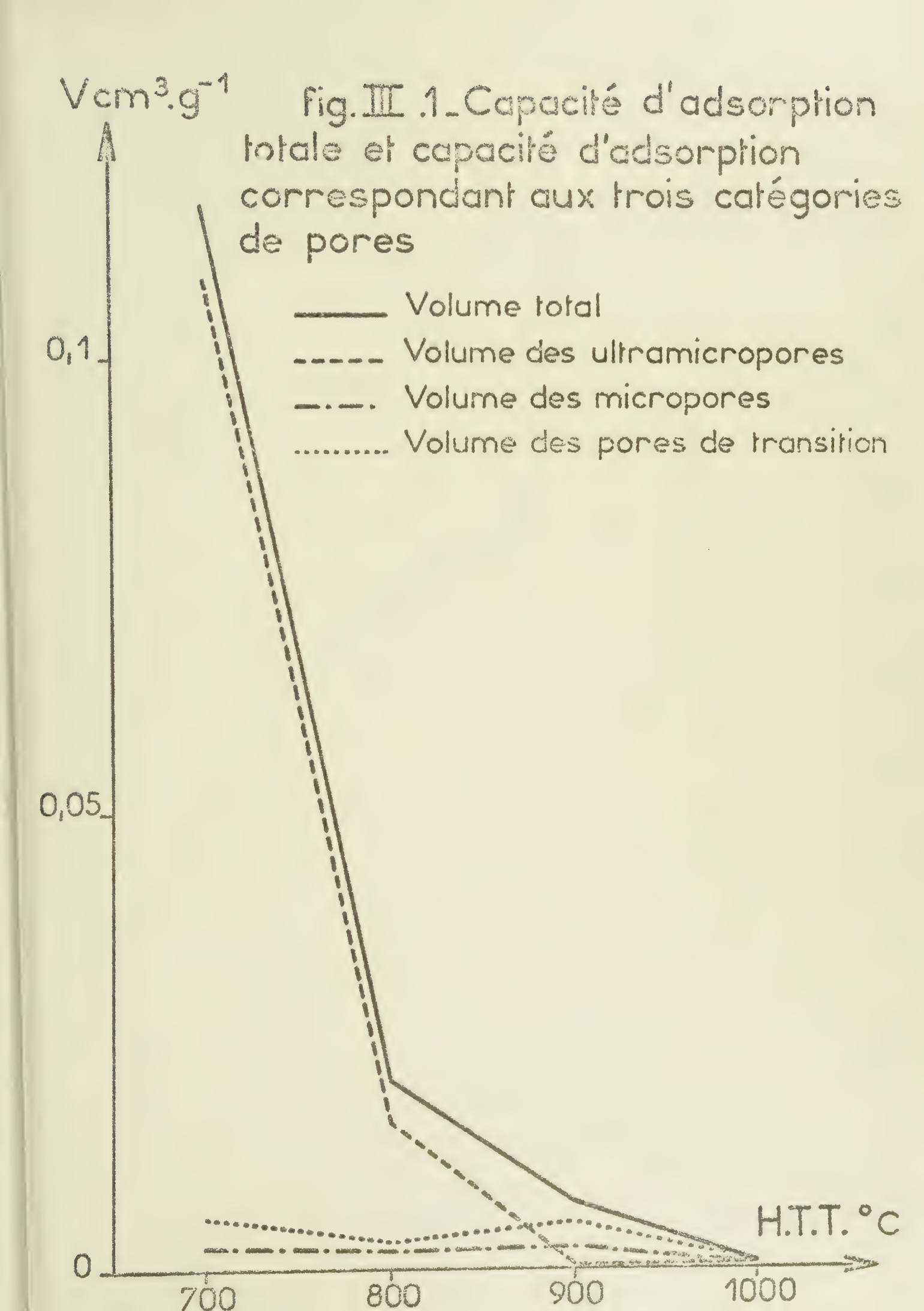
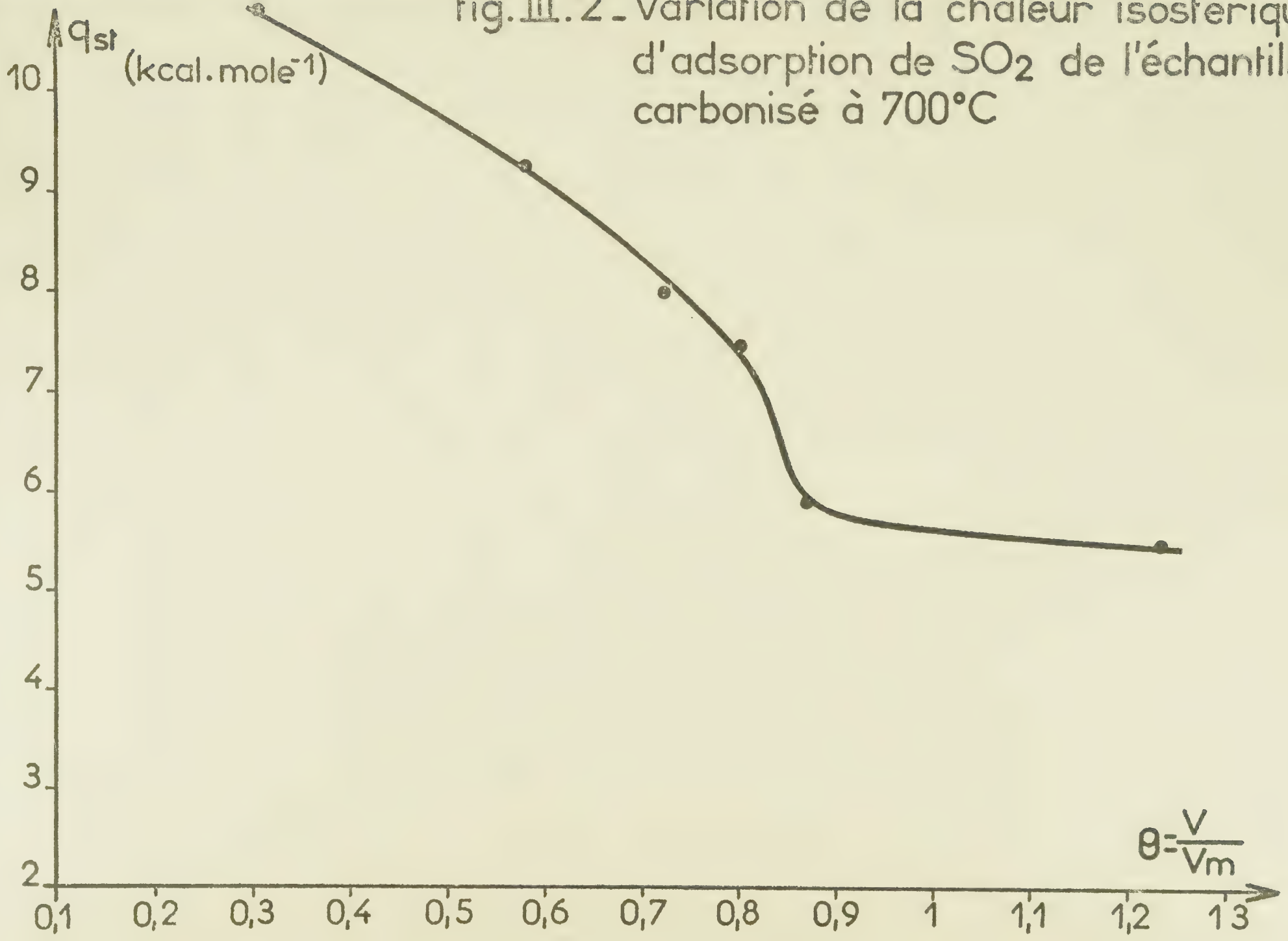


fig. III .1_Capacité d'adsorption totale et capacité d'adsorption correspondant aux trois catégories de pores

fig.III.2_Variation de la chaleur isostérique d'adsorption de SO_2 de l'échantillon carbonisé à 700°C



Contrairement aux résultats obtenus sur des charbons de bois (5) pour lesquels, quelles que soient leur nature et leur température de traitement, q_{st} varie faiblement pour $\theta < 0,9$, ce qui traduit des sites d'adsorption énergétiquement comparables avec des interactions entre molécules adsorbées faibles, nous constatons dans le cas de l'anthracite de La Mure carbonisé à 700°C, une diminution progressive de q_{st} qui devient plus importante aux environs de $\theta = 0,9$;
mais comme la chaleur isostérique présente des valeurs inférieures à E_1 pour $\theta > 1,1$, on admettra que même à cette température de carbonisation, les pores accessibles au SO_2 sont si étroits que finalement les valeurs de q_{st} ne sont qu'apparentes.

1.3. Conclusions.

Il ressort de cette étude de l'influence de la température du traitement thermique dans le domaine de carbonisation, que l'anthracite de La Mure carbonisé ne se caractérise pas par de grandes capacités d'adsorption de SO_2, contrairement à ce qu'on pensait en vue d'une utilisation pour retenir ce gaz. Signalons dès maintenant que nous avons trouvé par la suite un moyen qui sera décrit dans un chapitre ultérieur de rendre la texture accessible à divers adsorbats tels que N_2, CO_2 et SO_2. De plus, comme nous l'avons déjà indiqué, la texture de l'échantillon traité à 1000°C est totalement bloquée, mais il ne faut pas oublier que le traitement a été réalisé sous un vide de 10^{-6} mm de Hg, donné par la pompe à diffusion d'huile de la thermobalance ADAMEL et on peut supposer que sous un vide moins prononcé, la texture serait encore accessible, le produit étant alors exempt de matières volatiles. C'est pourquoi nous avons entrepris dans le paragraphe suivant une étude approfondie de l'influence des conditions opératoires de la pyrolyse à la température de 1000°C.

2. Etude et conséquences des pyrolyses réalisées à 1000°C.

La pyrolyse étant une décomposition thermique du charbon réalisée sous vide, il est évident que les conditions dans lesquelles on l'effectue risquent d'influencer la nature, la réactivité et la texture du produit étudié.

C'est pourquoi une étude des conditions de pyrolyse a été effectuée et porte sur deux peranthracites, La Mure et Donetz, ainsi que sur un anthracite vrai, l'anthracite des Cévennes. Cette étude s'impose d'autant plus qu'à 1000°C, température à laquelle se situe le départ quasi complet des matières volatiles, un blocage de la texture poreuse a tendance à se produire, comme nous avons pu le constater au paragraphe précédent.

2.1. Modes opératoires .

Dans le chapitre caractérisant les échantillons, nous avions décrit un premier mode de pyrolyse que nous appellerons type 1, réalisé dans un tube horizontal situé à l'intérieur d'un four et relié à une pompe de type "SPRENGEL" permettant de recueillir, tout en les évacuant, les gaz résultant du départ des matières volatiles. Or, un tel dispositif présente l'inconvénient de limiter les prises d'essai à des masses relativement faibles, de l'ordre de 1 g. Aussi avons-nous substitué à ce type d'appareillage le dispositif suivant qui permet de travailler sur une masse de 10 g : le produit à pyrolyser est placé sur une plaque de silice frittée, soudée à l'intérieur d'un tube de quartz, le tout disposé dans la zone homogène d'un four vertical. On élève la température jusqu'à 1000°C suivant une loi de chauffe linéaire de 300°C h^{-1} avec un palier d'une demi-heure à 800°C afin de permettre l'évacuation des matières volatiles qui prennent naissance au cours de la chauffe . La température finale de traitement, 1000°C, est maintenue 3 h. , des analyses ayant montré que tout dégagement gazeux avait alors cessé. Une jauge de Pirani contrôle le vide qui est de l'ordre de 10^{-3} mmHg. Ce mode opératoire constituera la pyrolyse de type 2.

Les pyrolyses peuvent aussi être réalisées sous courant d'azote pur (R) dans un appareil gazométrique classique dont la description a été donnée par REBAUDIERES (11). Ce type 3 de pyrolyse permettant de travailler sur une masse maximum de 1 g. présente l'avantage de pouvoir faire succéder à la pyrolyse une gazéification sans pour autant prélever l'échantillon de l'appareil, ce qui supprime toute manipulation susceptible de souiller le produit.

Le dernier mode de pyrolyse de type 4 consiste à utiliser une thermobalance étanche ADAMEL type 59 n° 2 dont le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes qui amorce une pompe à diffusion de vapeur d'huile permettant d'obtenir un vide de 10^{-6} mmHg, le plus poussé jusqu'alors utilisé dans nos essais.

2.2. Discussion.

. Les résultats des pyrolyses du type 1 ont été exposés dans le premier chapitre lors de la caractérisation des échantillons.

. Pour les pyrolyses de type 2, réalisées sous un vide du même ordre de grandeur que celui des précédentes, nous avons constaté comme précédemment un maximum de dégagement gazeux aux alentours de 700-900°C.

Dans les deux cas, nous avons vérifié l'évacuation totale des matières volatiles par les valeurs de la perte de masse qui, diminuées du taux d'humidité, correspondent au pourcentage de l'indice de matières volatiles.

. Nous n'utiliserons guère les pyrolyses de type 3, l'élimination des matières volatiles se produisant plus difficilement sous atmosphère de gaz inerte.

. Le dernier mode de pyrolyse présente l'intérêt de permettre de suivre en continu le dégagement de matières volatiles, non seulement en fonction de la température de chauffe mais aussi au cours du temps. Comme nous avons constaté que la texture avait tendance à se bloquer dès 1000°C sous un vide de 10^{-6} mmHg, nous avons réalisé le même essai sous vide primaire, de l'ordre de 10^{-3} mmHg ; nous obtenons alors des produits dont la texture peut être déterminée et dont les matières volatiles ont déjà disparu totalement.

Aussi opterons-nous pour ce mode de pyrolyse à 1000°C qui nous permettra d'obtenir des produits dont les caractéristiques concernant les analyses préliminaires et élémentaires sont données dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1

	Analyses préliminaires		Analyses élémentaires		
	taux d'humidité %	Taux de cendres (sur sec) %	C (sur sec et sans cendres) %	H (sur sec et sans cendres) %	O + N + S (par différence, sur sec et sans cendres) %
Cévennes	0,3	5,6	96	0,5	3,5
La Mure	0,2	3,2	97,5	1,0	1,5
Donetz	0,2	2,45	98,5	0,6	0,9

Des déterminations de densité à l'hélium ont donné les résultats portés dans le tableau III.2.

TABLEAU III.2.

Echantillons	Cévennes	La Mure	Donetz
d (He)	2,16	2,01	2,00

Ces valeurs élevées de d (proches de celle de la densité du graphite : 2,27) prouvent l'existence d'une porosité ouverte ; toutefois, la densité de l'anthracite des Cévennes est un peu supérieure à celles des autres, ce qui permet de supposer que la porosité ouverte ou accessible aux molécules d'hélium est un peu plus importante pour cet anthracite.

Il faut signaler que pour chaque échantillon, la valeur de la densité indiquée correspond au palier de la courbe de d en fonction du temps (fig.III.3). Il existe en effet un phénomène de dérive pour les trois produits, plus faible pour l'échantillon des Cévennes puisque la valeur définitive de la densité est obtenue après 4 h.30 au lieu de 12 h. pour l'anthracite de La Mure et 15 h. pour l'anthracite du Donetz.

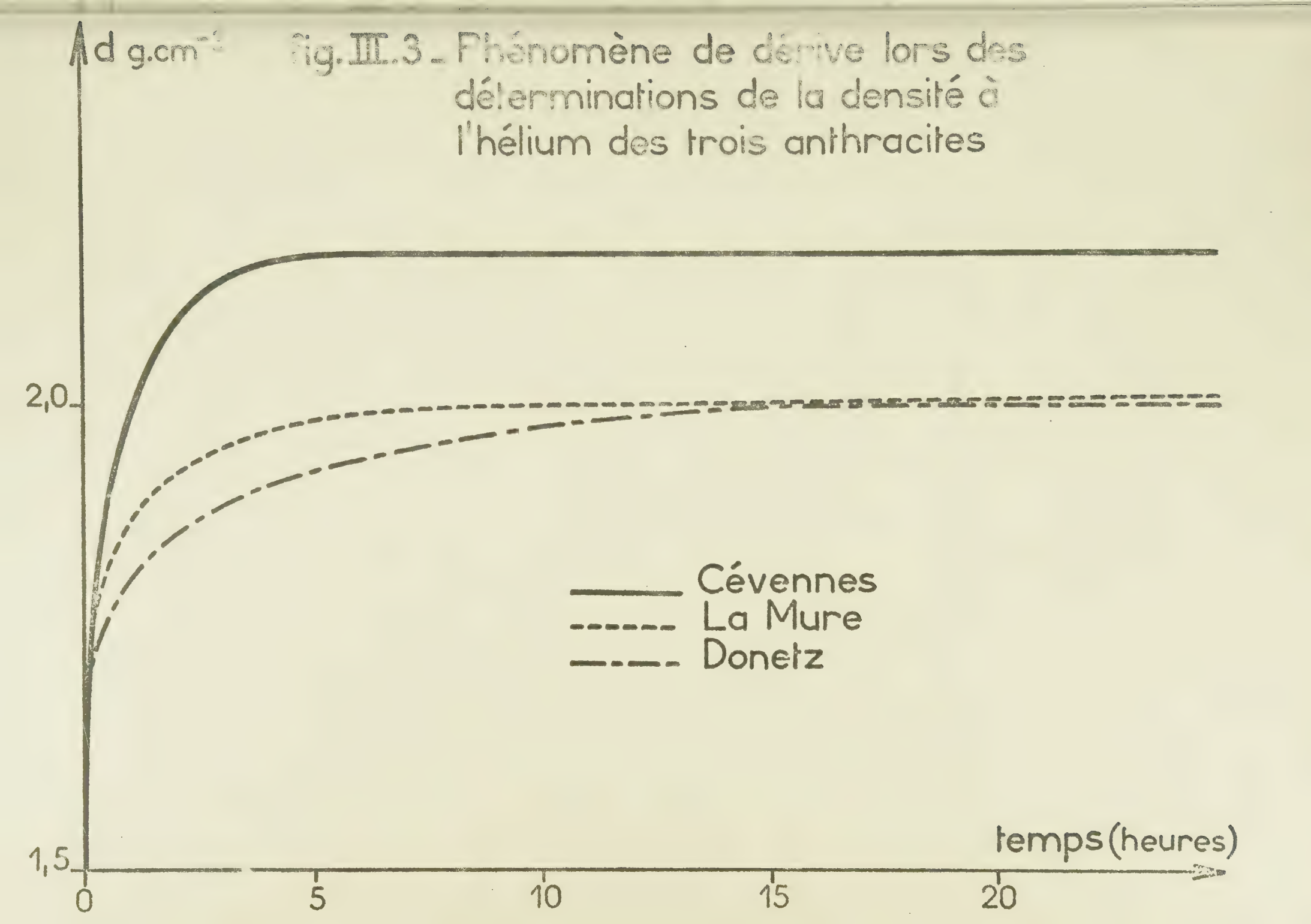


Fig. III.3 - Phénomène de dérive lors des déterminations de la densité à l'hélium des trois anthracites

Ceci permet de constater que ces trois produits ainsi pyrolysés sont ultramicroporeux, ce caractère étant plus marqué pour les échantillons plus évolués du Donetz et de La Mure. Ces trois échantillons seront l'objet d'une étude de la gazéification par l'oxygène qui sera exposée dans le prochain chapitre.

3. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de graphitation.

3.1. Considérations générales.

De nombreuses études concernant l'influence du traitement thermique sur différents carbones ont été réalisées. Certaines portent sur la variation du rapport CO/CO_2 durant l'oxydation, au fur et à mesure de l'élévation de la température de traitement (12). D'autres, consistant en l'adsorption d'anhydride carbonique à 298 K et l'interprétation des isothermes par l'équation de DUBININ, montrent que la capacité d'adsorption devient nulle à partir de 1500°C, la porosité étant alors limitée par certaines constrictions (13). M. BASTICK et Collaborateurs (14) ont réalisé l'adsorption de différents gaz sur des cokes de saccharose carbonisés à 400, 1000, 1500, 2000 et 2500°C. BARRILLON (15) notait une décroissance régulière de la vitesse de gazéification par le dioxyde de carbone au fur et à mesure de l'élévation de la température de traitement sur un coke de brai. CEREDNIK et Coll. (16), lors de l'étude de l'influence de la H.T.T. (dans un domaine de température 1000-2400°C) sur la texture poreuse et la carboxyréactivité d'un coke de brai et d'un coke de pétrole trouvent une augmentation de l'énergie d'activation en fonction de la H.T.T. Mais, dans la plupart des cas, l'étude de l'influence des traitements thermiques sur la gazéification de très nombreux carbones de natures diverses, par l'oxygène et le dioxyde de carbone, révèle que l'évolution de la réactivité en fonction de la température de traitement présente des discontinuités (11) (17) (1) (18).

REBAUDIERES (11) les reliait à des modifications de structure qui se produiraient au cours de la graphitation alors que P.L. WALKER (19) les expliquait par des variations de l'action catalytique des impuretés. E.BRETEY (2) n'ayant pu interpréter l'évolution de l'oxyréactivité en fonction de la température de traitement de différents carbones en ne tenant compte que de la variation de l'action catalytique ou de modifications structurales, a tenté de l'expliquer par des modifications texturales. C'est ainsi que pour l'échantillon 2200 auquel correspond l'exaltation de réactivité, d'une part il n'existe pas de microporosité ouverte, d'après la forme des courbes de réactivité en fonction du degré d'usure, d'autre part, les déterminations de densité apparente à l'hélium montrent que la densité devient la plus faible, avec une dérive nulle. Cette coïncidence entre l'exaltation de réactivité et l'apparition d'une microporosité fermée a été mise en évidence non seulement sur un échantillon de graphite naturel mais sur le coke de Carling spécial. M. FRANÇOIS (1) est parvenue aux mêmes conclusions à partir d'un charbon de bois en notant toutefois que l'accroissement anormal d'oxyréactivité se produit pour la H.T.T. 2000. Ces différents résultats ont par conséquent mis en évidence l'étroite corrélation entre la discontinuité des courbes de réactivité et l'importante évolution texturale résultant du traitement thermique à la H.T.T. considérée et consistant en l'apparition d'une importante microporosité plus ou moins fermée qui s'ouvrirait ensuite au cours de l'activation.

Si nous considérons maintenant les études réalisées sur des anthracites, il faut signaler que TAGAWA (20) notait une décroissance de la réactivité vis-à-vis de CO_2 , en fonction du degré de graphitation, sans relever de discontinuités jusqu'à des températures de 2800°C. Quant aux résultats de NANDI (21) sur un anthracite traité de 1400 à 1700°C, ils mettent en évidence une texture ultramicroporeuse plus fine que celle de la zéolithe 3 A.

Devant des résultats aussi variés, il nous a paru intéressant d'entreprendre sur des échantillons traités à diverses températures : 1100, 1200, 1500, 1700, 2000, 2200 et 2500°C l'étude de l'influence de tels traitements sur le comportement de ces produits non seulement vis-à-vis de l'oxygène mais aussi de l'anhydride carbonique ; en effet, l'évolution texturale serait différente selon qu'on opère la gazéification par l'un ou l'autre gaz.

3.2. Echantillons étudiés.

Nous avons limité l'étude de l'influence du traitement haute température aux deux peranthracites, La Mure et Donetz. Ces produits sont d'abord portés suivant la même loi de chauffe, 300°C h^{-1}, à différentes HTT : 1100, 1200, 1500, 1700, 2000, 2200, 2500 et 2700°C, sous atmosphère inerte ; ils sont maintenus deux heures à ces diverses températures.

Nous avions en outre un échantillon porté à 3000°C mais dont la durée de traitement, pour des raisons pratiques, n'avait pas excédé 15 minutes, ce qui exclut toute étude comparative*. En effet, PACAULT (22) dans l'étude de certaines propriétés physiques et GUERIN (23) en ce qui concerne la réactivité, ont montré qu'il fallait tenir compte non seulement de la plus haute température, mais aussi des deux autres facteurs : vitesse de chauffe et surtout durée de traitement.

Nous avons porté dans le tableau III.3. l'évolution des densités à l'hélium en fonction des températures de traitement.

TABLEAU III.3

HTT / Echantillons	1100	1500	1700	2000	2200	2500
La MURE	1,61	1,63	1,63	1,66	1,69	1,71
DONETZ	1,63	1,66	1,68	1,73	1,75	1,75

Il faut signaler que lors de ces déterminations de densité à l'hélium, nous n'avons pas constaté de phénomène de dérive. De plus, l'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

---

* Signalons toutefois que les essais réalisés sur cet échantillon ont donné des valeurs de réactivité très faibles, conformément à ce qu'on s'attendait.

- les valeurs de d relatives à l'anthracite du DONETZ sont plus élevées que celles de l'anthracite de LA MURE.

- les densités relatives à la HTT 2500 sont supérieures à celles correspondant à la HTT 1100, pour les deux échantillons, ce qui laisserait supposer que la porosité initiale s'ouvrirait au cours du traitement thermique.

Ces valeurs de d sont relativement élevées si on les compare à celles qu'avait trouvées M. FRANÇOIS (1) sur des charbons de bois et qui, depuis la HTT 1700 jusqu'à la HTT 3000, étaient de l'ordre de 1, caractéristiques d'un carbone dur.

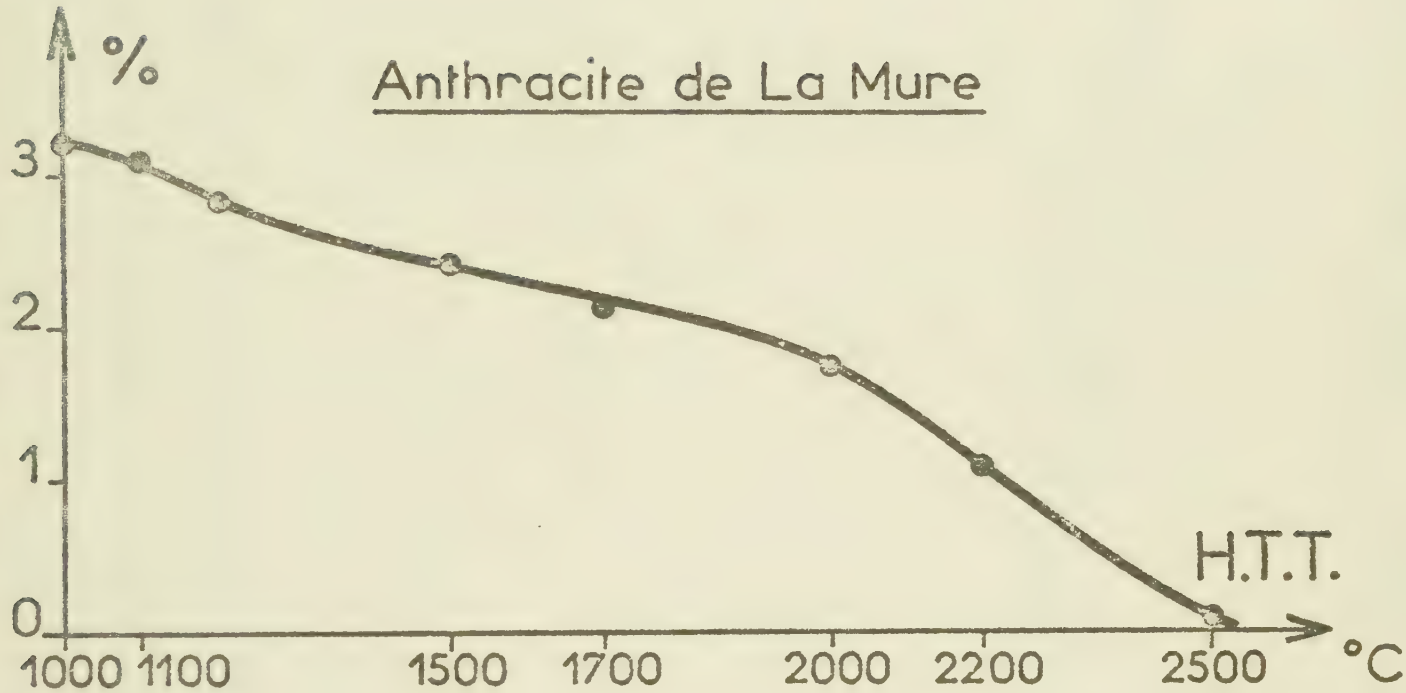
Sur la figure III.4 est représentée l'évolution du taux de cendres en fonction de la HTT. Nous constatons que pour les deux anthracites, cette évolution est comparable et ne comporte aucune discontinuité.

Sur la figure III.5 sont portées les valeurs des surfaces correspondant aux échantillons vierges (c'est-à-dire à usure nulle) de l'anthracite de LA MURE pour chaque HTT, obtenues par déterminations des aires de surfaces accessibles aux molécules de krypton à - 196°C en appliquant la méthode de calcul B.E.T.

Nous constatons un brusque accroissement des surfaces initiales, c'est-à-dire à usure nulle, ce qui traduit un début d'ouverture de la porosité fermée.

Ces résultats concernant la densité à l'hélium et les surfaces initiales sont à rapprocher de ceux obtenus par P. CHICHE et Coll. (24) qui montraient que la porosité et la surface de l'anthracite de LA MURE subissaient un accroissement à partir de 1000°C mais qu'au-dessus de 2000°C, la graphitation exerçait une action vigoureuse qui se traduit par la disparition de la surface interne et l'augmentation de la densité à l'hélium.

fig.III.4_Evolution du taux de cendre en fonction de la H.T.T.



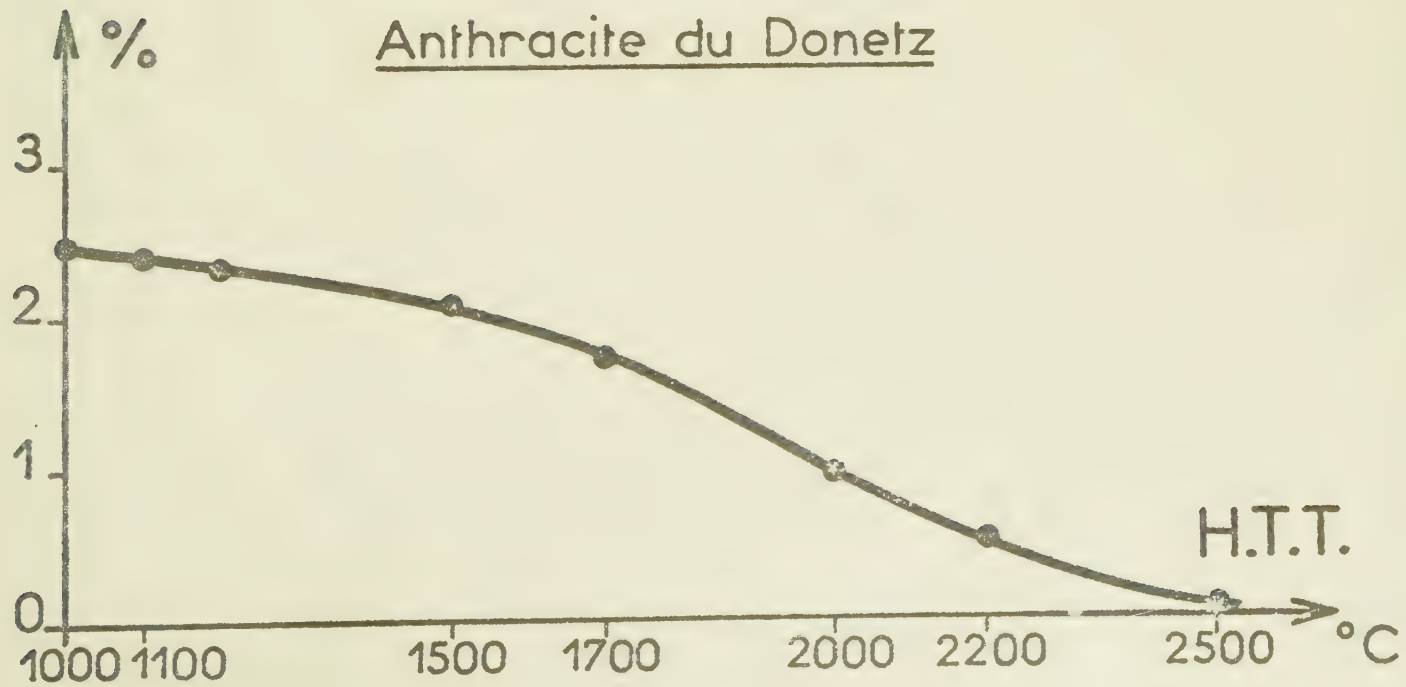
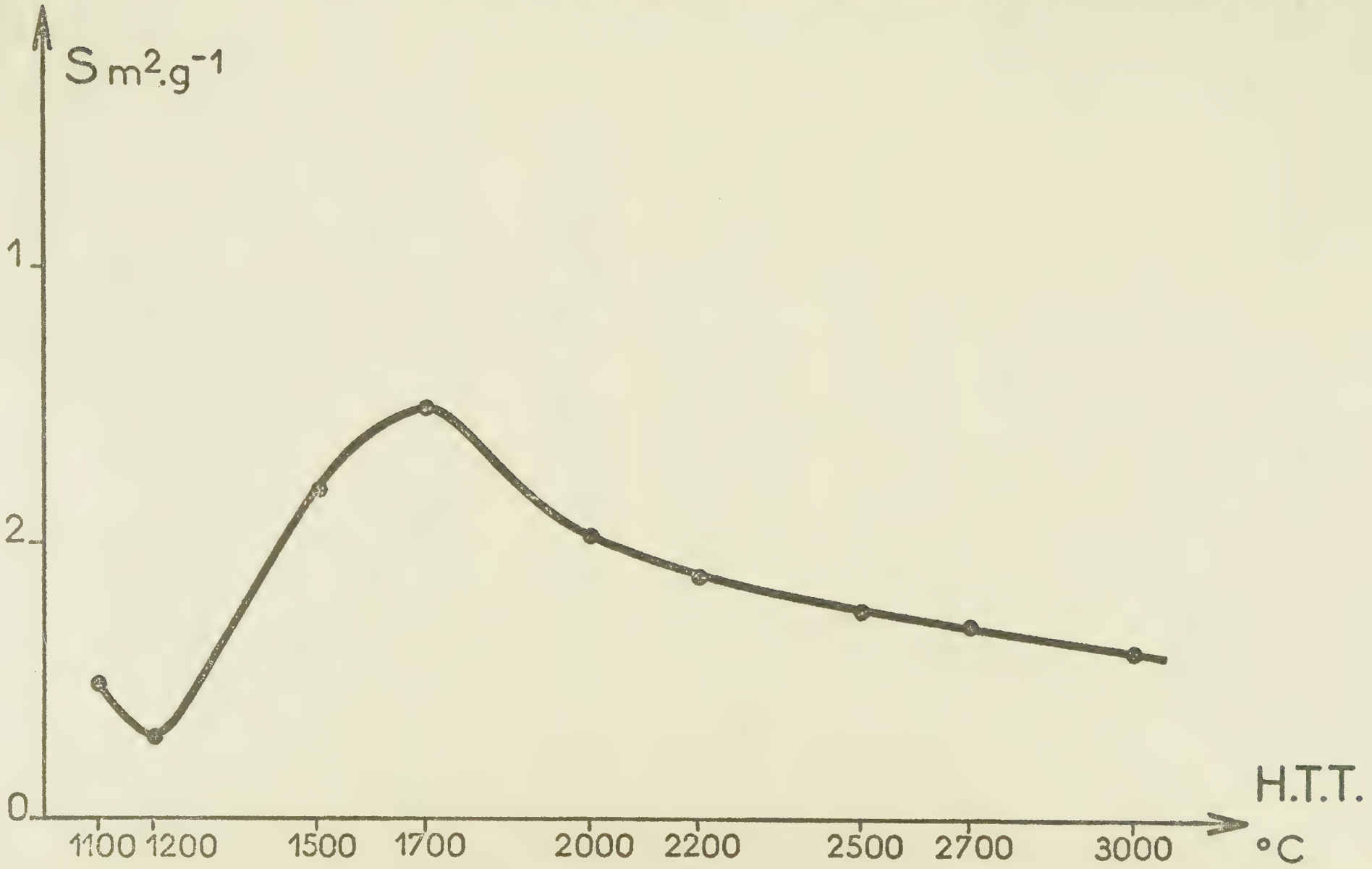


fig. III.5 _ Evolution des surfaces de l'anthracite de La Mure initial en fonction de la H.T.T.



3.3. Influence du traitement thermique sur l'oxyréactivité.

Les essais d'oxyréactivité réalisés par la méthode thermogravimétrique n'ont pu être effectués à la même température pour chaque série d'échantillons à cause des possibilités d'auto-inflammation.

Après avoir repéré par des essais préalables les températures d'inflammation correspondant à chaque échantillon, nous avons alors choisi comme températures de gazéification par l'oxygène :

LA MURE
- 555°C pour les produits portés à 1100 et 1200°C,
- 625°C pour les échantillons 1500 et 1700°C,
- 700°C pour ceux portés à 2000, 2200, 2500 et 2700°C.

DONETZ
- 550°C pour les produits portés à 1100 et 1200°C,
- 640°C pour les échantillons 1500 et 1700°C,
- 715°C pour ceux portés à 2000, 2200, 2500 et 2700°C.

Le mode opératoire est le suivant : nous gazéifions dans un courant d'air de 600 cm^3 par minute une masse de 500 mg d'échantillon de granulométrie 27-31 AFNOR.

Les courbes exprimant la variation de la réactivité en fonction du degré d'usure (ou encore taux d'avancement de la réaction), sont rassemblées sur la figure III.6 pour l'anthracite de LA MURE et sur la figure III.7 pour l'échantillon du DONETZ.

Le simple examen de ces courbes suggère plusieurs remarques :

. la première concerne la forme des courbes qui évolue en fonction de l'élévation de température de traitement. Pour les deux sortes d'anthracites, nous constatons des courbes d'aspect similaire pour les échantillons traités à 1100 et 1200°C ;

fig.III.6_Oxyréactivité de l'anthracite de La Mure traité à différentes H.T.T.

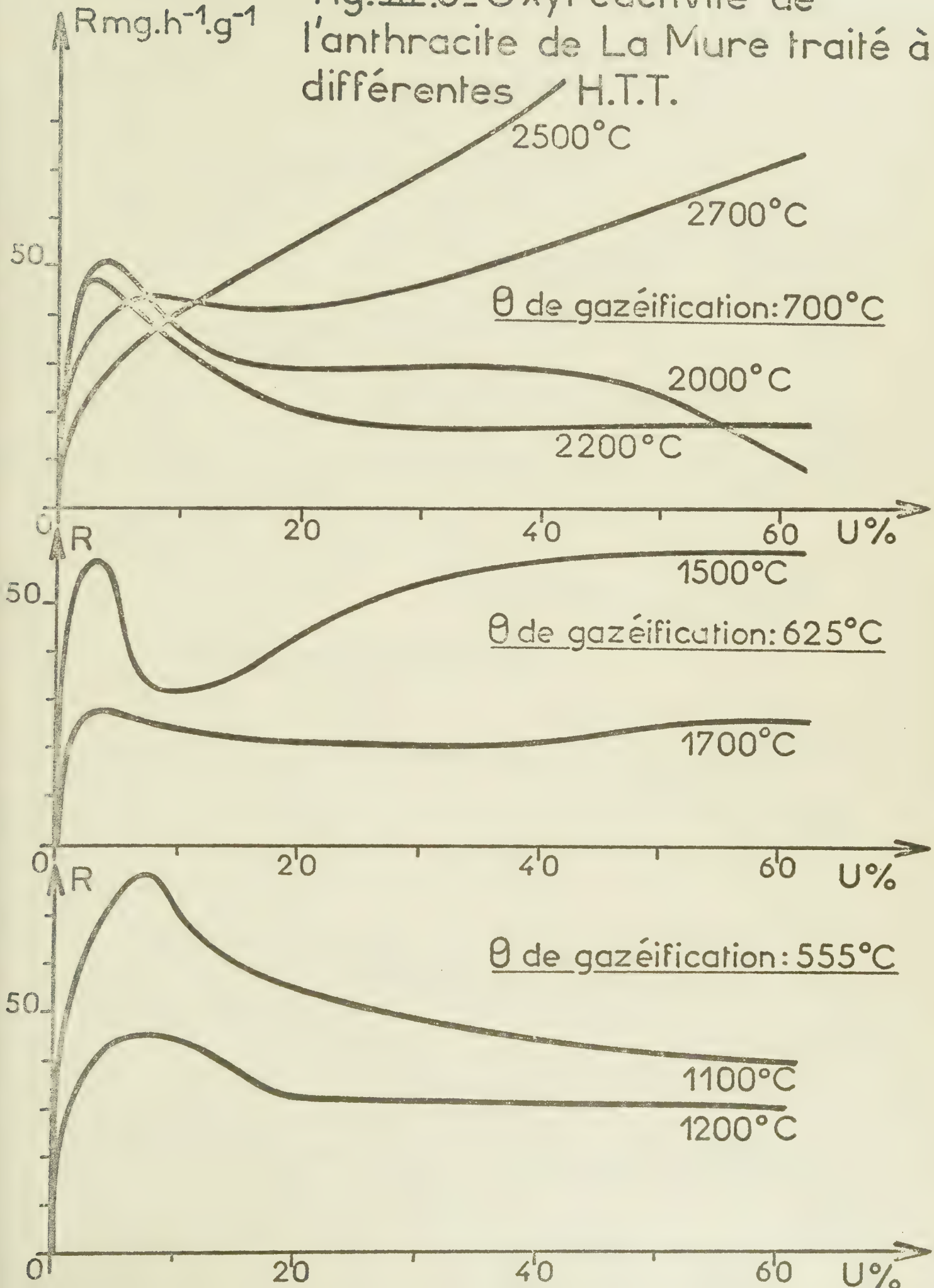
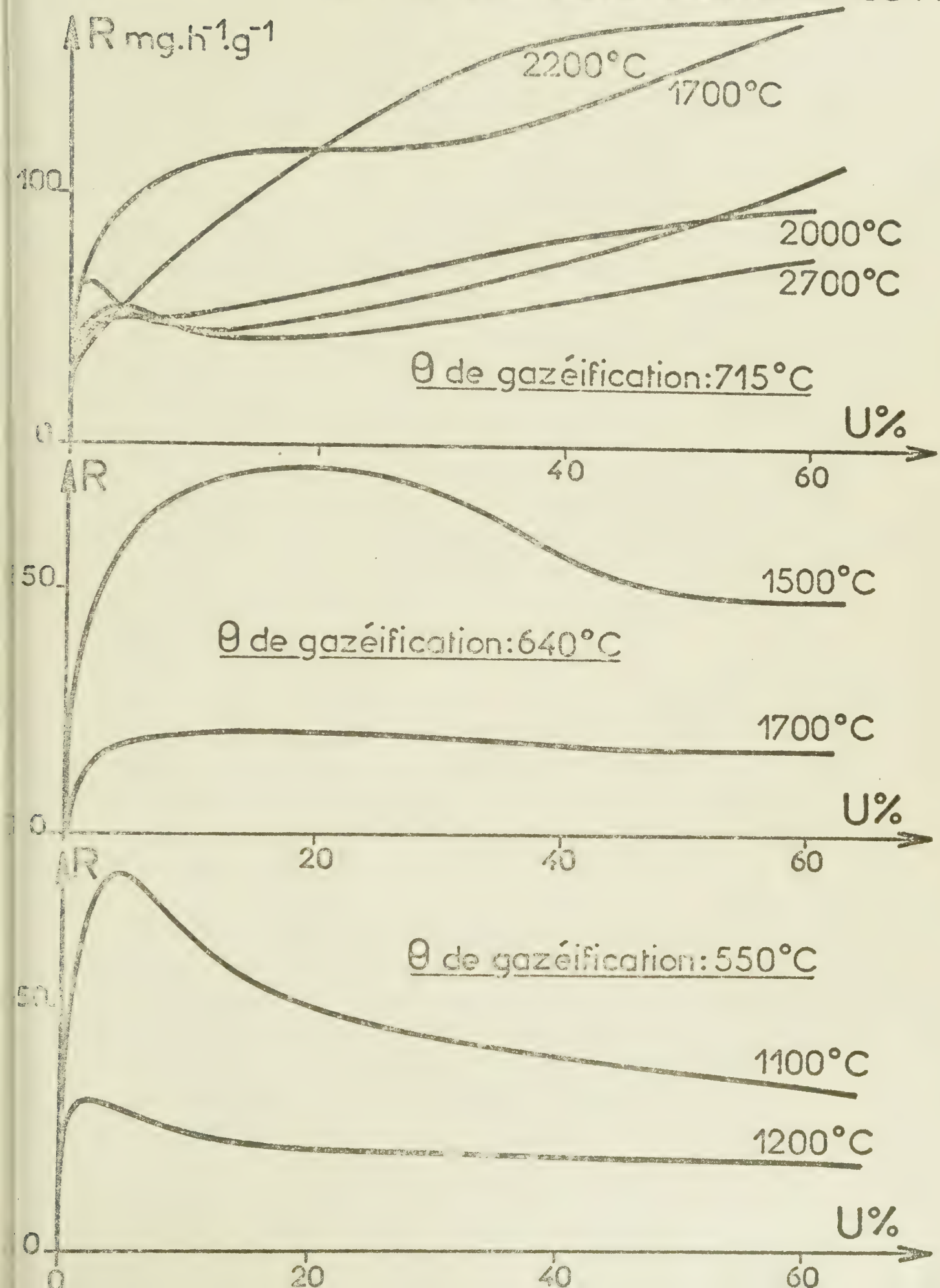


Fig. III.7 - Oxyréactivité de l'anthracite du Donetz traité à différentes H.T.T.



la différence des deux peranthracites dans leur comportement vis-à-vis de l'oxygène se manifeste à partir de la HTT 1500, mis à part les échantillons traités à 1700°C, qui présentent des courbes d'allure tout à fait analogue.

Il faut toutefois noter l'aspect surprenant de la courbe de variation d'oxyréactivité de l'échantillon de LA MURE traité à 1500, avec un maximum fortement prononcé en début de gazéification, puis une forte baisse et, de nouveau, une augmentation progressive au cours de l'usure.

On sait que dans le cas de l'oxydation du carbone, la vitesse apparente de la réaction résulte d'un compromis entre la vitesse de diffusion des gaz dans les pores et celle de l'acte chimique. Cette vitesse est donc conditionnée par la texture de l'échantillon (porosité ouverte ou fermée, dimension des pores...). Il n'y aurait pas création d'un système poreux pendant l'oxydation mais développement de la porosité préexistante (25). En conséquence, on peut essayer d'interpréter les variations de la réactivité non seulement d'un point de vue cinétique mais aussi comme une technique d'étude des modifications texturales au cours du traitement thermique jusqu'à 2700°C.

C'est ainsi que d'après les figures III.6 et III.7, il y aurait pour les anthracites de LA MURE et du DONETZ traités à 1100 et 1200°C une microporosité préexistante non accessible initialement mais qui s'ouvrirait assez rapidement puisque le maximum de réactivité se situe pour une usure de l'ordre de 10 % ; cette constatation reste valable pour les échantillons de LA MURE traités à 2000 et 2200°C.

Les échantillons du DONETZ 2000, 2500 et 2700 présentent une réactivité très peu différente dont l'évolution au cours de l'oxydation reste semblable, ce qui pourrait s'interpréter par une porosité analogue. Quant à l'exaltation de réactivité pour les échantillons de LA MURE traités à 2500 et 2700°C, ainsi que pour l'anthracite du DONETZ traité à 2200°C, elle s'expliquerait par une ouverture continuelle de la porosité au cours de l'oxydation.

. La seconde remarque soulignera l'existence d'une discontinuité dans l'évolution de l'oxyréactivité en fonction des HTT. En effet, si on porte les indices de réactivité moyens I calculés dans l'intervalle d'usure 0-60 % , en fonction des températures de traitement (figure III.8 et figure III.9), nous constatons une anomalie de variation qui ne se produit pas à la même température pour les deux peranthracites mais qui se rapproche des anomalies déjà observées au laboratoire (1) (2).

C'est ainsi que pour l'anthracite du DONETZ (figure III.9), nous obtenons une courbe en S du même type que celles obtenues par E. BRETEY (2) sur un coke de gilsonite et sur un coke de Pernis, avec un maximum se situant pour une HTT de 2200°C. Quant à l'anthracite de LA MURE (figure III.8), l'exaltation de réactivité ne se produit qu'à 2500°C. Ne sont portées sur ces figures III.8 et III.9 que les valeurs d'indices des échantillons qui ont pu être gazéifiés à la même température, compte tenu des possibilités d'inflammation. Pour les HTT inférieures à celles considérées, il n'a pas été noté de discontinuité dans les variations d'oxyréactivité.

De telles discontinuités sont assez semblables à celles déjà signalées (1) (2) et qui avaient été imputées à des modifications texturales.

3.4. Influence du traitement thermique sur la carboxyréactivité.

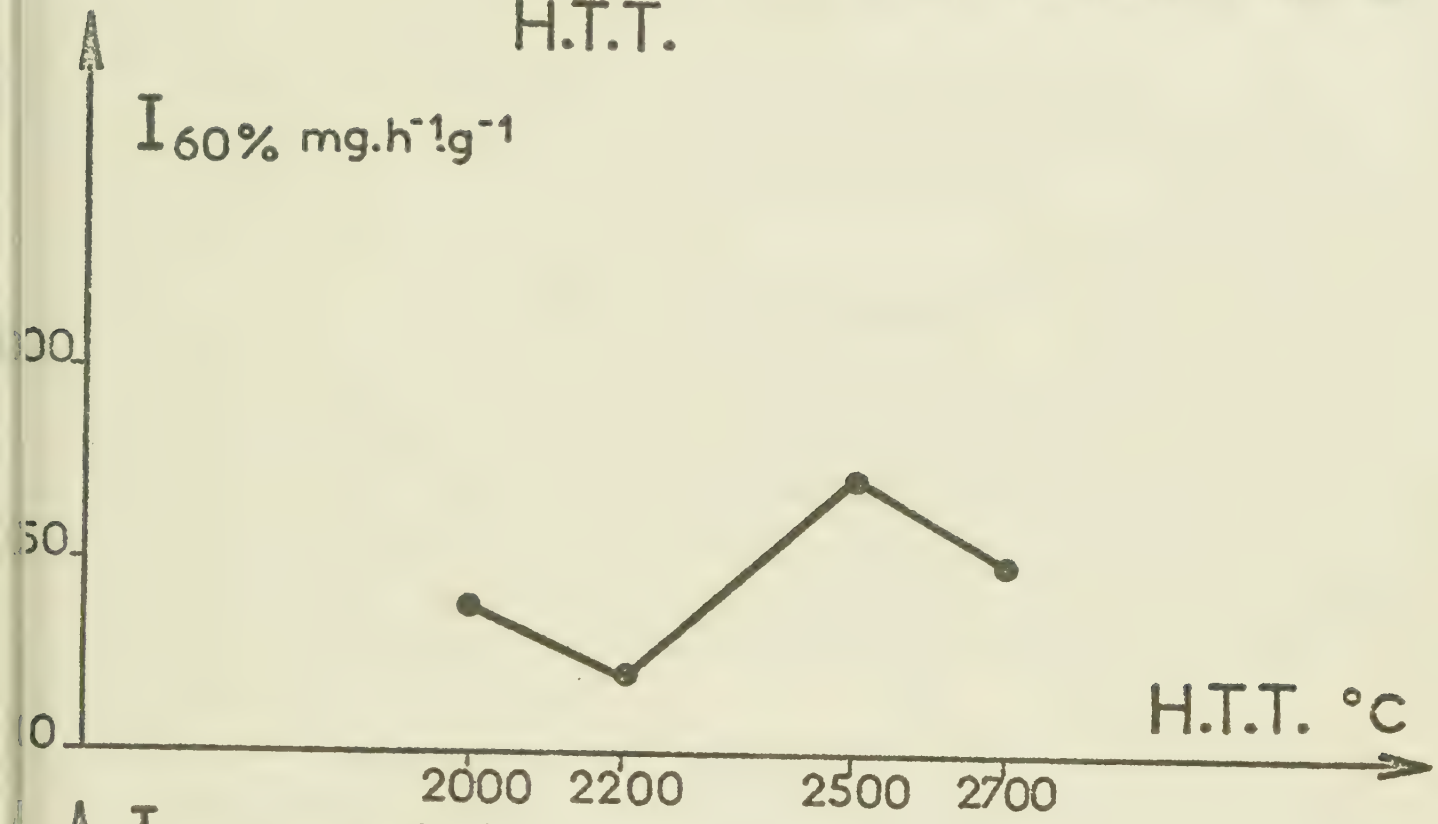
3.4.1. Différences fondamentales entre l'oxy et la carboxyréactivité.

Contrairement à P.L. WALKER, nous ne comparerons pas les résultats obtenus en oxyréactivité à ceux obtenus en carboxyréactivité, car il existe :

- d'une part, des effets thermiques différents relatifs aux réactions d'oxyréactivité et de carboxyréactivité :

$2\,C + O_2 \longrightarrow 2CO$)
) réactions exothermiques correspondant aux réactions avec l'oxygène.
$C + O_2 \longrightarrow CO_2$)

fig.III.8_Evolution de l'indice d'oxyréactivité de l'anthracite de La Mure en fonction de la H.T.T.



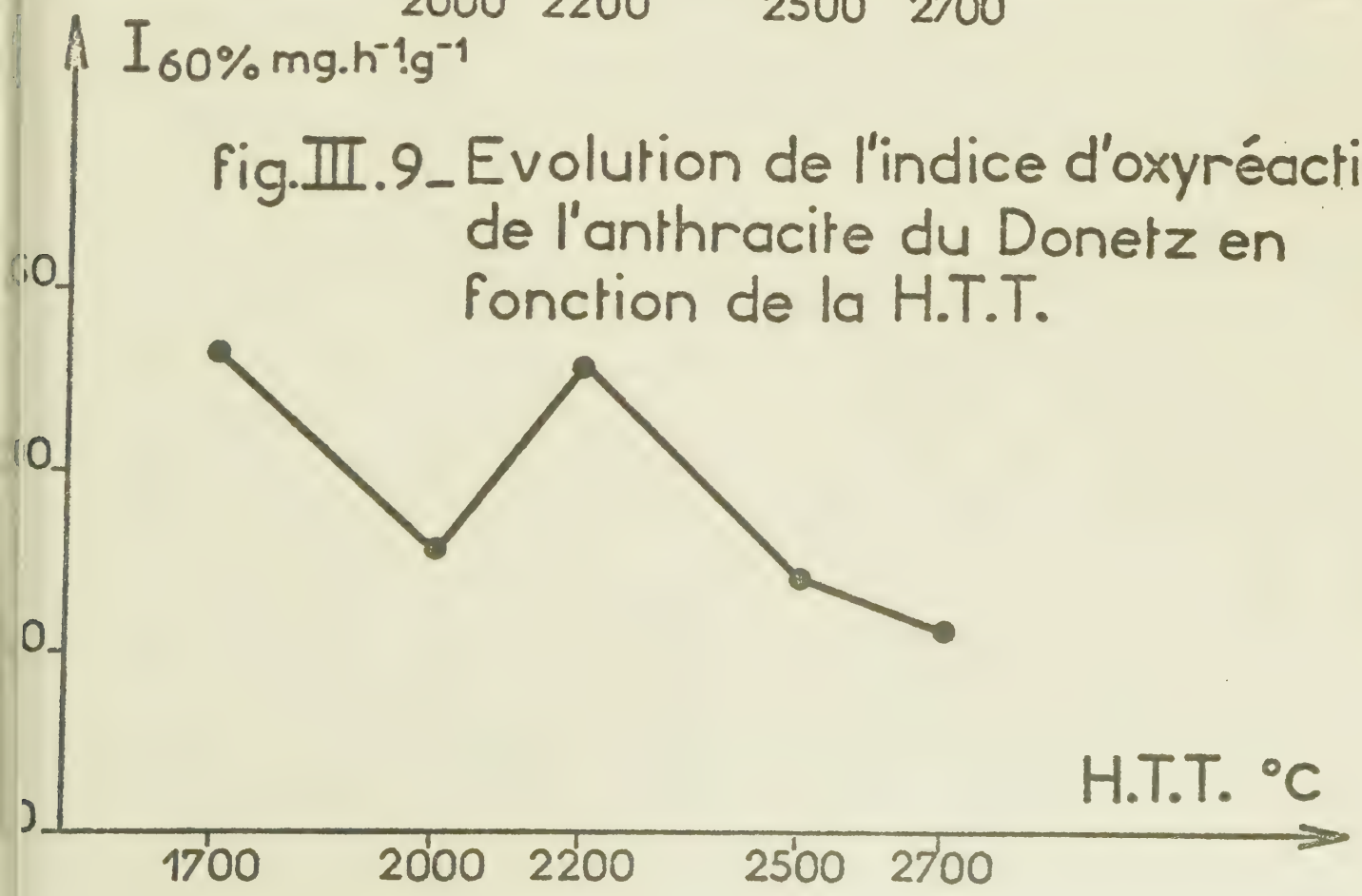


fig.III.9_Evolution de l'indice d'oxyréactivité de l'anthracite du Donetz en fonction de la H.T.T.

$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$ (réaction endothermique correspondant
(à la réaction avec l'anhydride carbonique

- d'autre part, une différenciation qui résulte de la complexité des mécanismes en carboxyréactivité, due en majeure partie à l'effet inhibiteur du CO.

3.4.2. Résultats généraux obtenus.

Les essais de carboxyréactivité effectués sur une masse d'échantillon de 1000 mg à la température de 1000°C sous un débit de 600 $cm^3\ mn^{-1}$ d'anhydride carbonique, ont donné les résultats représentés sur la figure III.10 pour l'anthracite de LA MURE et sur la figure III.11 pour l'anthracite du DONETZ, où nous avons porté les variations de la carboxyréactivité en fonction du taux d'avancement de la réaction, pour chaque HTT.

Exprimés sous forme d'indices moyens sur la figure III.12, ces résultats font apparaître dans l'évolution de la carboxyréactivité une discontinuité qui se manifeste différemment par rapport à celle qui se produisait lors de l'évolution de l'oxyréactivité en fonction de la HTT.

A titre de comparaison avec quelques charbons ayant déjà fait l'objet d'études au laboratoire, nous avons porté sur la figure III.13 l'évolution des indices moyens de carboxyréactivité en fonction de la HTT, calculés dans l'intervalle d'usure 0-60 %, du coke de Pernis, du coke de gilsonite (2), d'un charbon de bois (1) et des anthracites de LA MURE et du DONETZ. Mis à part le charbon de bois qui a été gazéifié à 850°C, les autres produits ont tous été traités à 1000°C par l'anhydride carbonique.

Signalons une forte analogie entre la courbe relative au coke de gilsonite et celles correspondant aux deux anthracites. E. BRETEY (2) avait montré que la prise en considération des réactivités spécifiques ne supprimait nullement la discontinuité qui se traduisait alors par le fait que la réactivité des échantillons 2200 était supérieure à celle des échantillons 2000.

fig. III.10_Carboxyréactivité de l'anthracite de la Mure traité à différentes H.T.T.

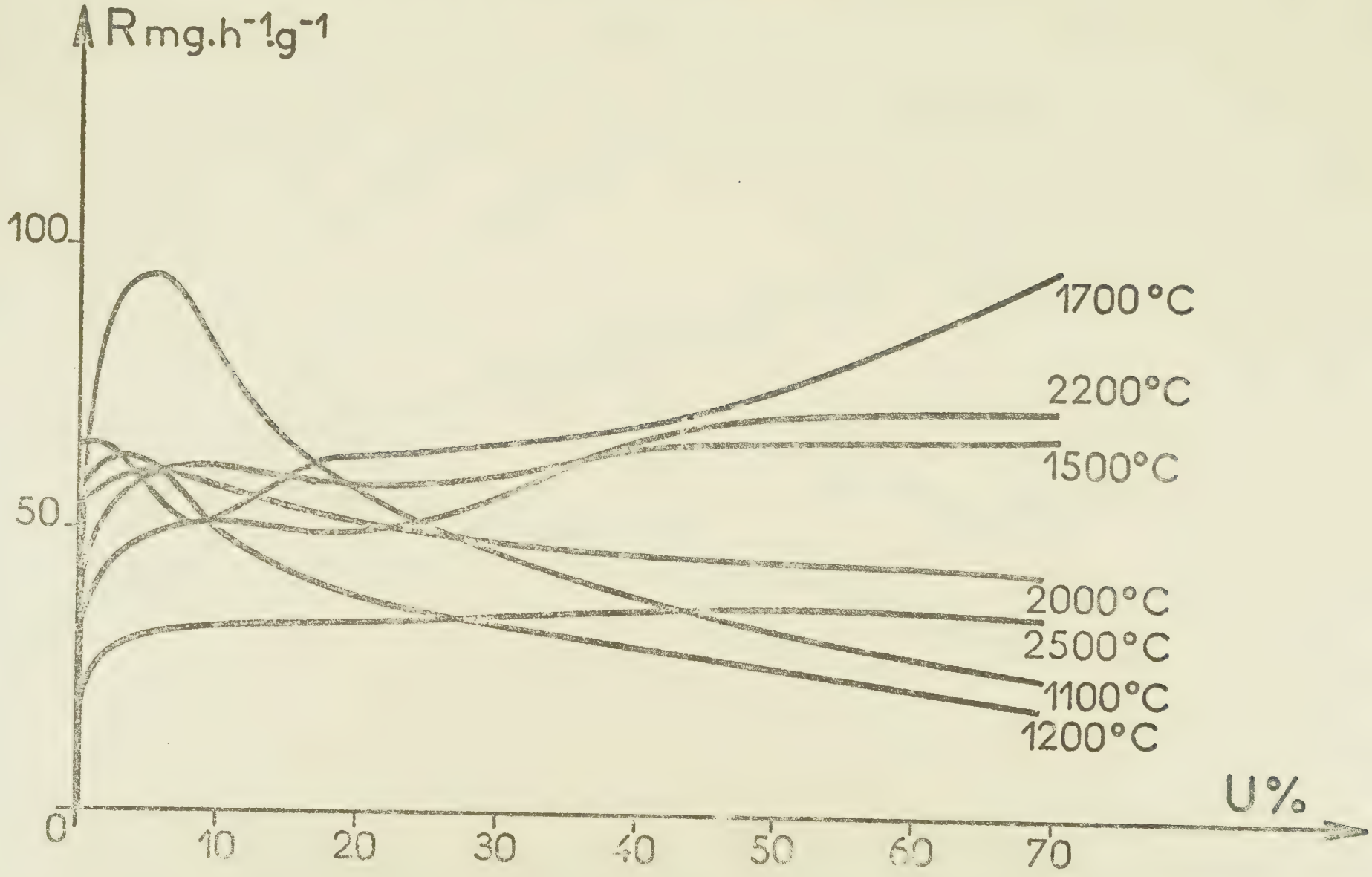


fig. III.11_Carboxyréactivité de l'anthracite du Donetz traité à différentes H.T.T.

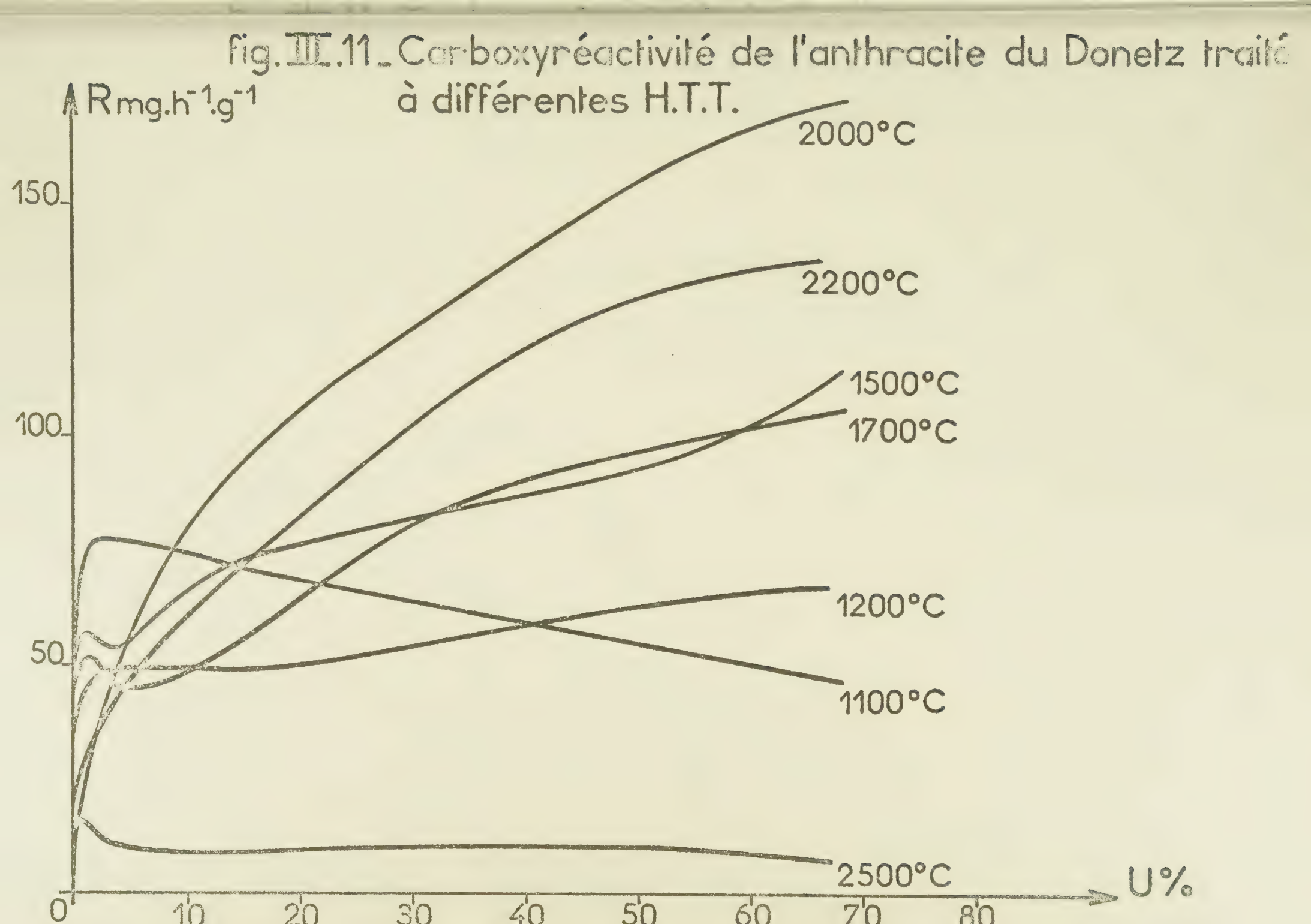


fig.III.12_Evolution de l'indice de carboxyréactivité de chaque anthracite en fonction de la H.T.T.

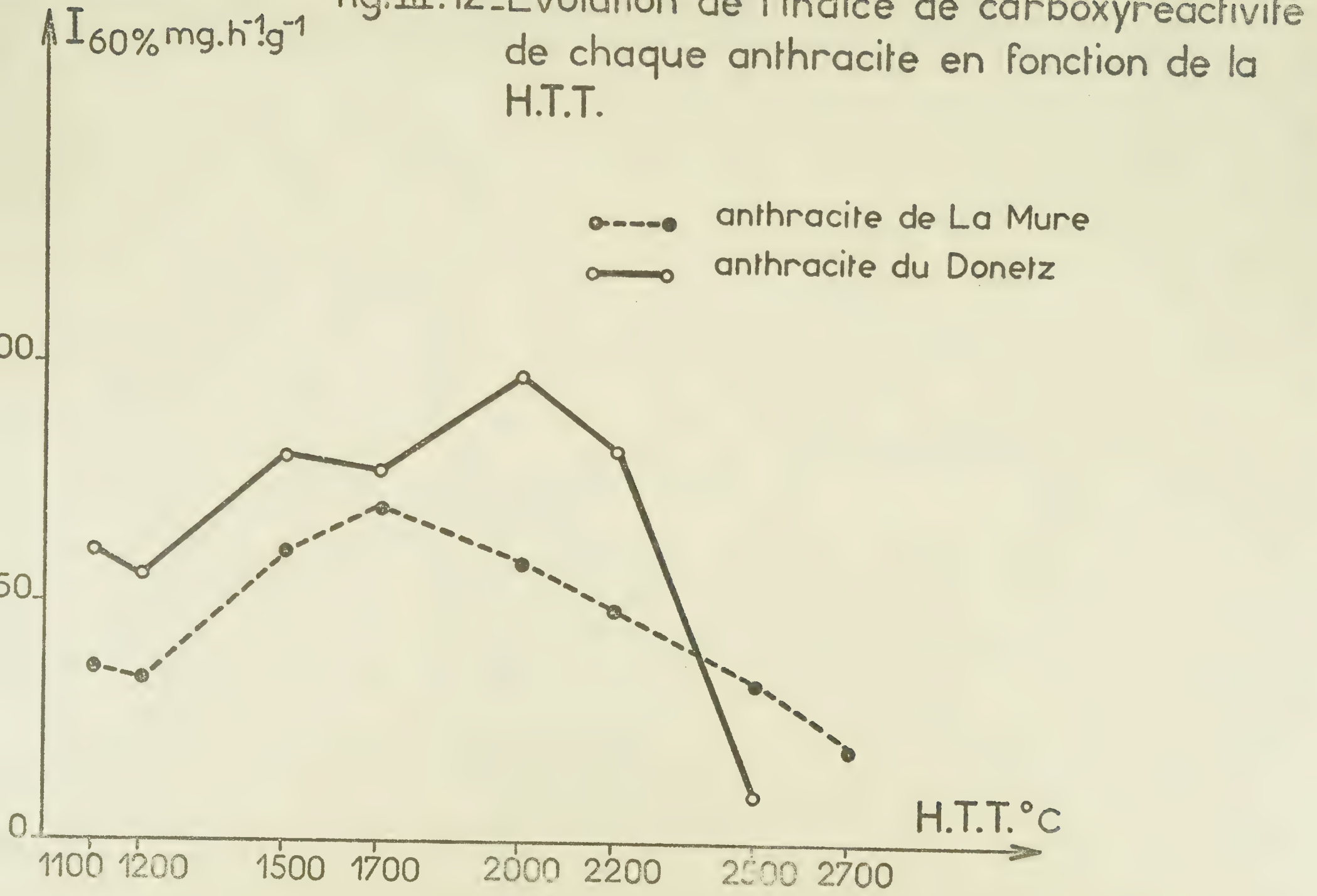
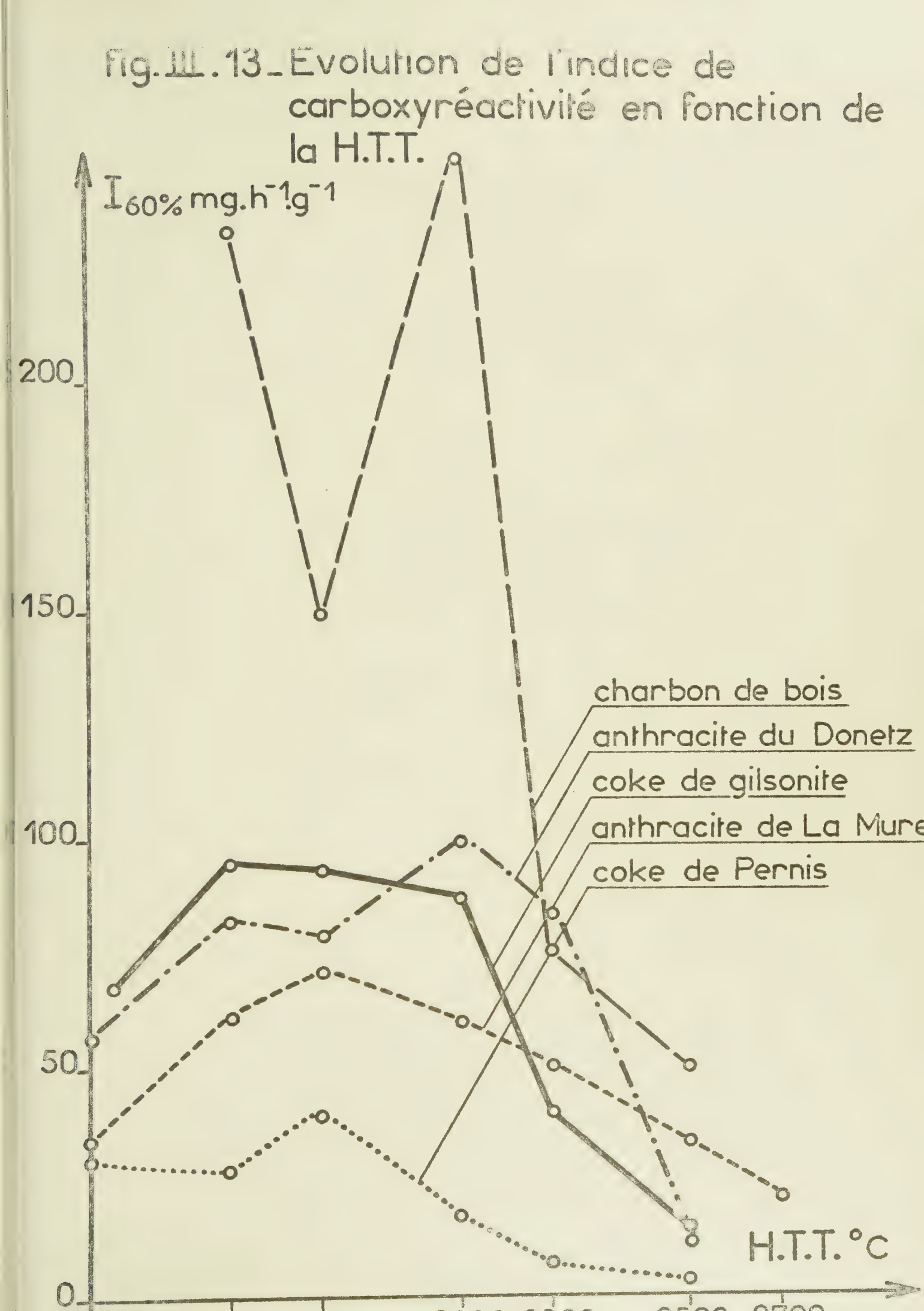


Fig. III.13 - Evolution de l'indice de carboxyréactivité en fonction de la H.T.T.



Si nous rapportons la valeur de la carboxyréactivité de l'anthracite de LA MURE à la surface développée, pour un certain taux d'usure que nous avons choisi égal à 20 %, taux d'usure pour lequel la carboxyréactivité commence à évoluer régulièrement (figure III.13), nous constatons alors que l'anomalie de variation se manifeste différemment, comme le montre le tableau III.4 où nous avons porté les valeurs des surfaces et réactivités spécifiques correspondant aux diverses HTT : 1100, 1200, 1500, 1700 pour l'anthracite de LA MURE.

Tableau III.4.

ECHANTILLONS	S pour U = 20 % ($m^2.g^{-1}$)	R/S ($mg.h^{-1}m^{-2}$)
HTT 1100	65	0,88
HTT 1200	11	3,4
HTT 1500	13	4,5
HTT 1700	43,5	1,44

La discontinuité se traduisant tant par les valeurs de R que par celles de R/S se situerait dans le cas d'un anthracite dans une zone de température comprise entre 1100 et 1700°C alors qu'elle avait été mise en évidence pour une HTT bien particulière, 2000 ou 2200, sur les produits étudiés jusqu'ici.

3.4.3. Rappel de la théorie de l'effet inhibiteur du CO.

Comme nous venons de le signaler, la gazéification par l'anhydride carbonique est influencée par l'action inhibitrice de CO (gaz primaire) sur la vitesse d'oxydation. Il est alors possible de caractériser un paramètre k_2 traduisant l'effet inhibiteur du CO.

En effet, divers auteurs admettent que la vitesse de gazéification du carbone par CO_2 peut être représentée par l'équation empirique proposée par GADSBY et Coll. (26) et utilisée par HEUCHAMPS (27).

$$V = \frac{k_1 \, P_{CO2}}{1 + k_2 \, P_{CO} + k_3 \, P_{CO_2}} \qquad (I)$$

Cette expression (I) tient compte de la pression partielle de CO, produit primaire de la réaction et peut s'écrire :

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + k_2 \, P_{CO} + k_3 \, P_{CO_2}}{k_1 \, P_{CO_2}} \qquad (II)$$

Pour P_{CO_2} = Cte, 1/V est une fonction linéaire de P_{CO}.

$$\frac{1}{V} = Cte + \frac{k_2 \cdot P_{CO}}{k_1 \cdot P_{CO_2}}$$

lorsqu'on maintient constante la pression de monoxyde de carbone, l'équation (II) devient :

$$\frac{1}{V} = \frac{Cte}{k_1 \cdot P_{CO_2}} + \frac{k_3}{k_1}$$

En traçant $1/V = f\,(P_{CO_2})^{-1}$, on obtient une droite, passant sensiblement par l'origine, étant donné l'incertitude des mesures ; on aurait alors $k_3 \ll k$ et donc :

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + k_2 \cdot P_{CO}}{k_1 \cdot P_{CO_2}}$$

Pour déterminer k_1 et k_2 , on trace $1/V = f(P_{CO})$ pour une pression de dioxyde de carbone déterminée.

Pour $P_{CO} = 0$ $\quad \frac{1}{V} = \frac{1}{k_1 \cdot P_{CO_2}}$

soit $k_1 = \frac{\text{ordonnée à l'origine}}{\text{pression du } CO_2}$

La pente de la droite est égale à $\frac{k_2}{k_1 \cdot P_{CO_2}}$

d'où $$\boxed{k_2 = \frac{\text{pente}}{\text{ordonnée à l'origine}}}$$

k_2 mesure alors l'importance de l'effet inhibiteur du monoxyde de carbone.

3.4.4. Essais complémentaires.

Nous avons ensuite réalisé plusieurs séries d'essais : les uns portent à la fois sur l'influence du facteur masse initiale et sur l'influence d'un dégazage initial avant toute oxydation par l'anhydride carbonique ; ils permettent ainsi de mettre en évidence l'effet inhibiteur du CO induit lors de la réaction;

les autres qui concernent l'examen de l'oxydation par un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone traduisent alors l'effet inhibiteur de CO ajouté ; on peut de cette manière calculer la valeur k_2 qui, comme nous l'avons indiqué, traduit l'importance de l'effet CO.

a). Mode opératoire

Le mode opératoire est, dans tous les cas, comparable à celui adopté au laboratoire pour des essais analogues.

Une masse de 100 mg d'échantillon de granulométrie 27-31 AFNOR (0,4-1mm) est portée à la température d'oxydation de 1000°C suivant une loi de chauffe de 300°C h^{-1} sous un courant d'azote R traversant au préalable une colonne d'anhydrone et un four à cuivre. La température d'oxydation 1000°C atteinte, le courant d'azote est remplacé par un mélange gazeux de 97,5 % de CO_2 et 2,5 % de N_2. En comparant les résultats obtenus à ceux correspondant à une masse de 1000 mg, nous avons ainsi une possibilité d'évaluer l'effet masse.

Pour étudier l'influence d'un dégazage initial, une autre série d'essais est réalisée en portant l'échantillon à 1030°C dans les mêmes conditions que précédemment. Cette température est maintenue une demi-heure puis on la ramène à 1000°C afin de réaliser l'adsorption.

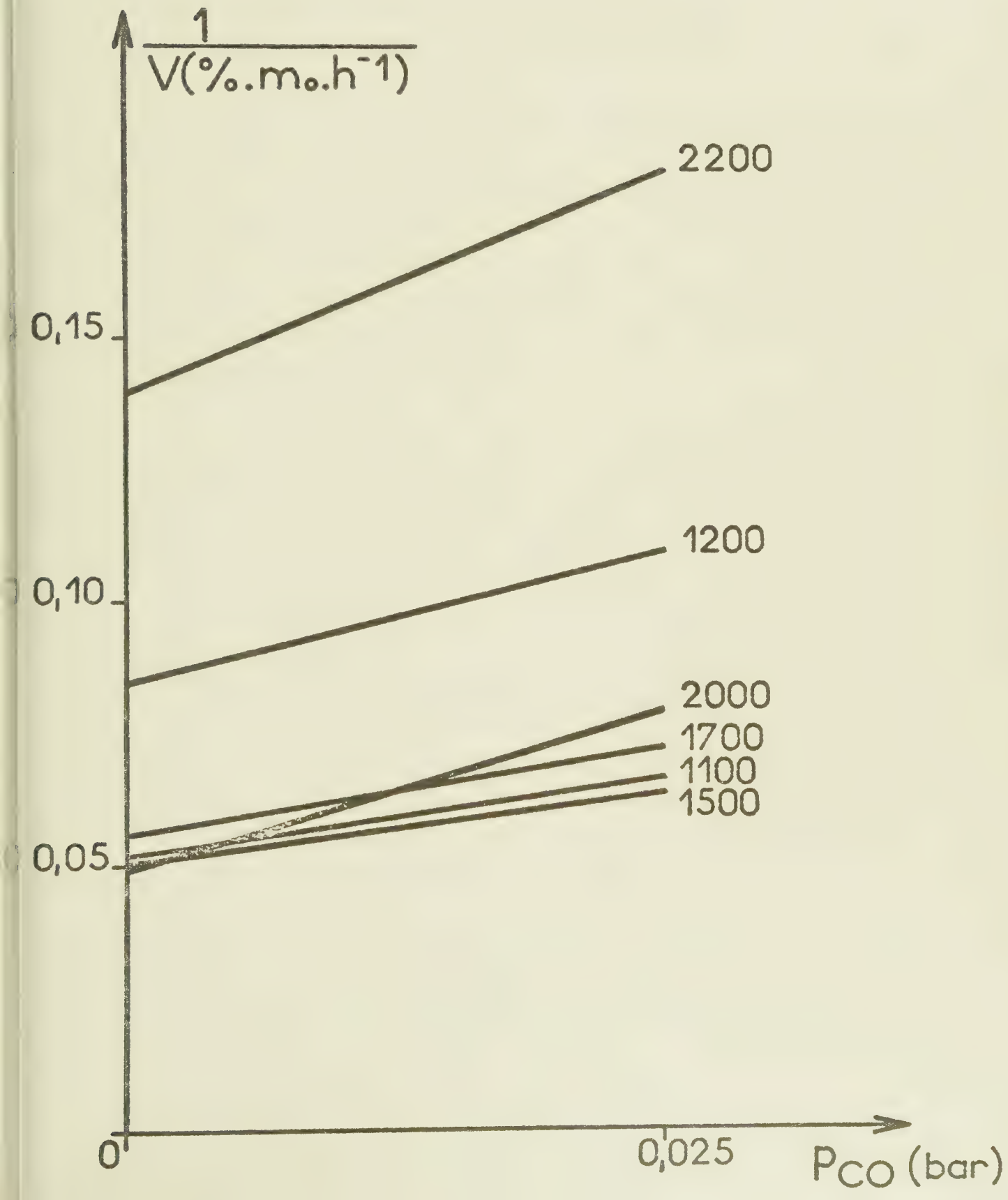
La dernière série d'essais porte sur l'étude de l'effet inhibiteur du CO ajouté ; elle est réalisée en oxydant à 1000°C le produit par un mélange gazeux constitué de 97,5 % de CO_2 et 2,5 % de CO et va nous permettre d'obtenir k_2 qui mesure l'importance de l'effet inhibiteur du monoxyde de carbone.

La figure III.14 relative à l'anthracite du DONETZ nous donne un exemple de détermination de k_2 : en ordonnée, sont portées les valeurs de $\frac{1}{V(\%h^{-1})}$ et, en abscisse, les pressions partielles de CO en bars. La valeur k_2 est alors égale au rapport de la pente à l'ordonnée à l'origine.

b). Résultats obtenus.

. - . Les résultats relatifs à l'anthracite de LA MURE sont portés sur la figure III.15 et nous renseignent d'une part sur l'effet CO induit, d'autre part, sur l'influence du CO ajouté.

fig. III. 14 _ Effet inhibiteur du monoxyde de carbone relatif à l'anthracite du Donetz



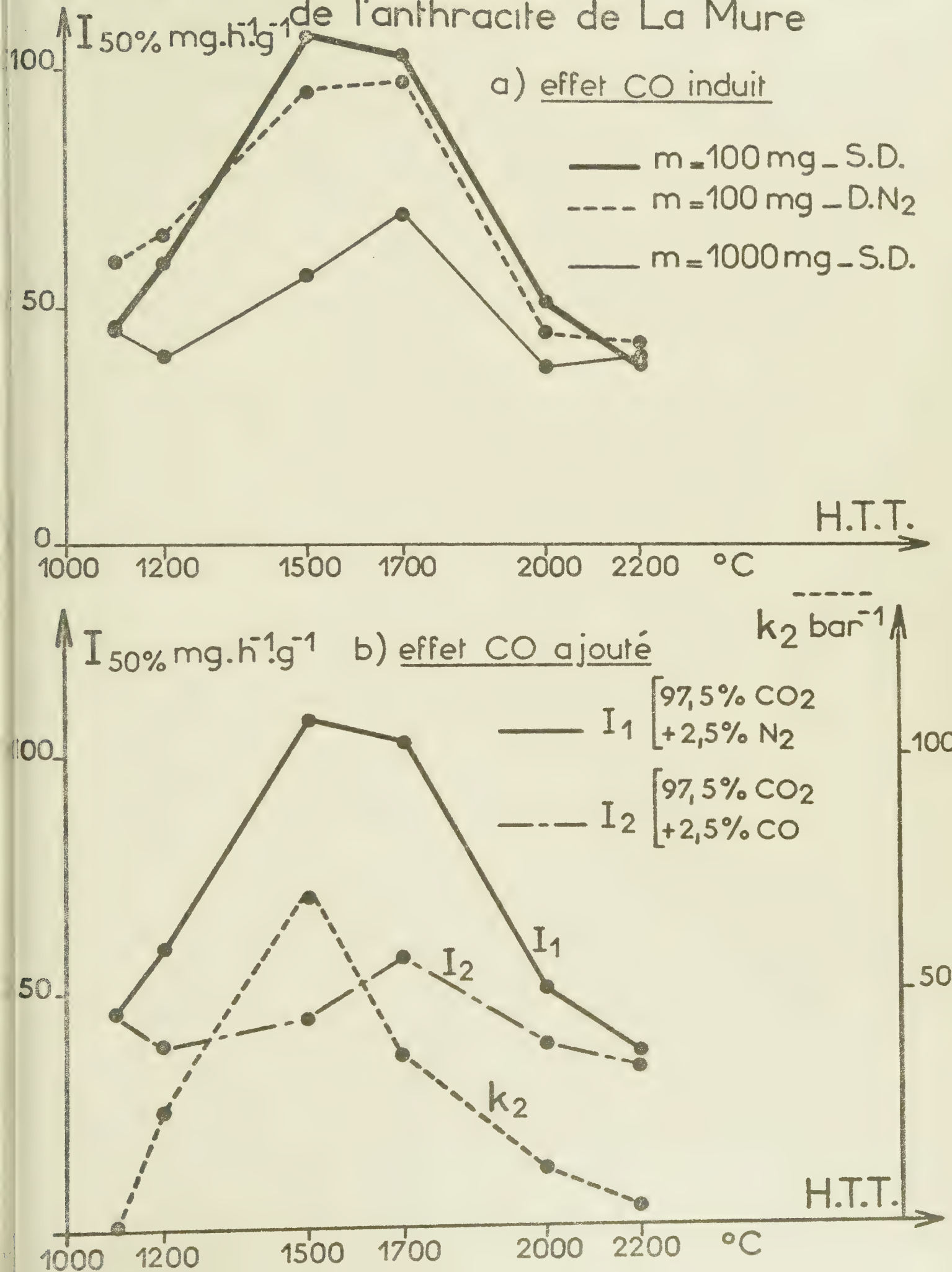
En effet, sur la figure III.15a sont représentées les variations d'indices correspondant à des essais de carboxyréactivité réalisés sans dégazage sur deux masses différentes m = 100 mg et m' = 1000 mg et les variations d'indices concernant des essais effectués après dégazage sous N_2 sur une masse de 100 mg, en fonction des diverses températures de traitement.

- Si nous considérons les indices relatifs aux essais réalisés sur une masse de 100 mg, il existe une discontinuité déjà signalée précédemment, dans les variations de la carboxyréactivité en fonction des HTT. En effet, l'échantillon 1100 à l'indice le plus faible, puis par ordre croissant, se situent les échantillons 1200 et 1500. La carboxyréactivité commence alors à diminuer légèrement à partir du 1700 puis pour les produits 2000 et 2200 présente des valeurs d'indice du même ordre de grandeur que celle relative à l'échantillon traité à 1100°C.

- Si maintenant nous comparons ces variations d'indices correspondant aux essais sur 100 mg à celles concernant les essais effectués sur une masse de 1000 mg, nous constatons alors pour l'échantillon 1100 une même valeur de I, que la carboxyréactivité soit réalisée sur une masse de 100 ou sur une masse de 1000 mg. Ce cas diffère des résultats obtenus jusqu'ici par HEUCHAMPS (28), BASTICK et PERROT (29), M.FRANÇOIS (1) et E.BRETEY (2) qui, tous, constataient un "effet masse" résultant principalement de l'effet inhibiteur du monoxyde de carbone produit par la réaction. En effet, les variations de carboxyréactivité d'un échantillon de carbone gazéifié à température constante jusqu'au même degré d'usure, dépendent de la valeur de sa masse initiale m_o (30). Plus la masse initiale m_o est élevée, plus la vitesse de gazéification par CO_2 est faible, ce phénomène étant dû à l'augmentation de la quantité de CO naissant.

Pour les anthracites, les différences entre les valeurs d'indices correspondant aux deux séries d'essais, m = 100 mg et m' = 1000 mg, traduisant ainsi l'effet masse, n'apparaissent qu'à partir de la HTT 1200.

Fig.III.15_Effet CO sur la carboxyréactivité de l'anthracite de La Mure



L'importance de cet effet masse suit le développement de la carboxyréactivité. C'est ainsi qu'il se manifeste le plus pour le produit traité à 1500 qui est le plus réactif, diminue légèrement pour l'échantillon 1700 qui est un peu moins réactif que le produit traité à 1500.

Pour l'échantillon 2000, "l'effet masse" est comparable à celui correspondant à la HTT 1200 et devient insignifiant pour la HTT 2200 qui présente un indice de même ordre de grandeur que celui relatif au produit traité à 1100°C.

En résumé, l'action du CO, par inhibition de la réaction par le CO naissant, serait inexistant pour l'échantillon traité à 1100 et ne se manifesterait qu'à partir de la HTT 1200, pour être prédominant lors de la carboxyréactivité du produit traité à 1500°C ; il diminuerait ensuite progressivement pour les HTT 1700 et 2000, jusqu'à devenir inexistant pour l'échantillon traité à 2200.

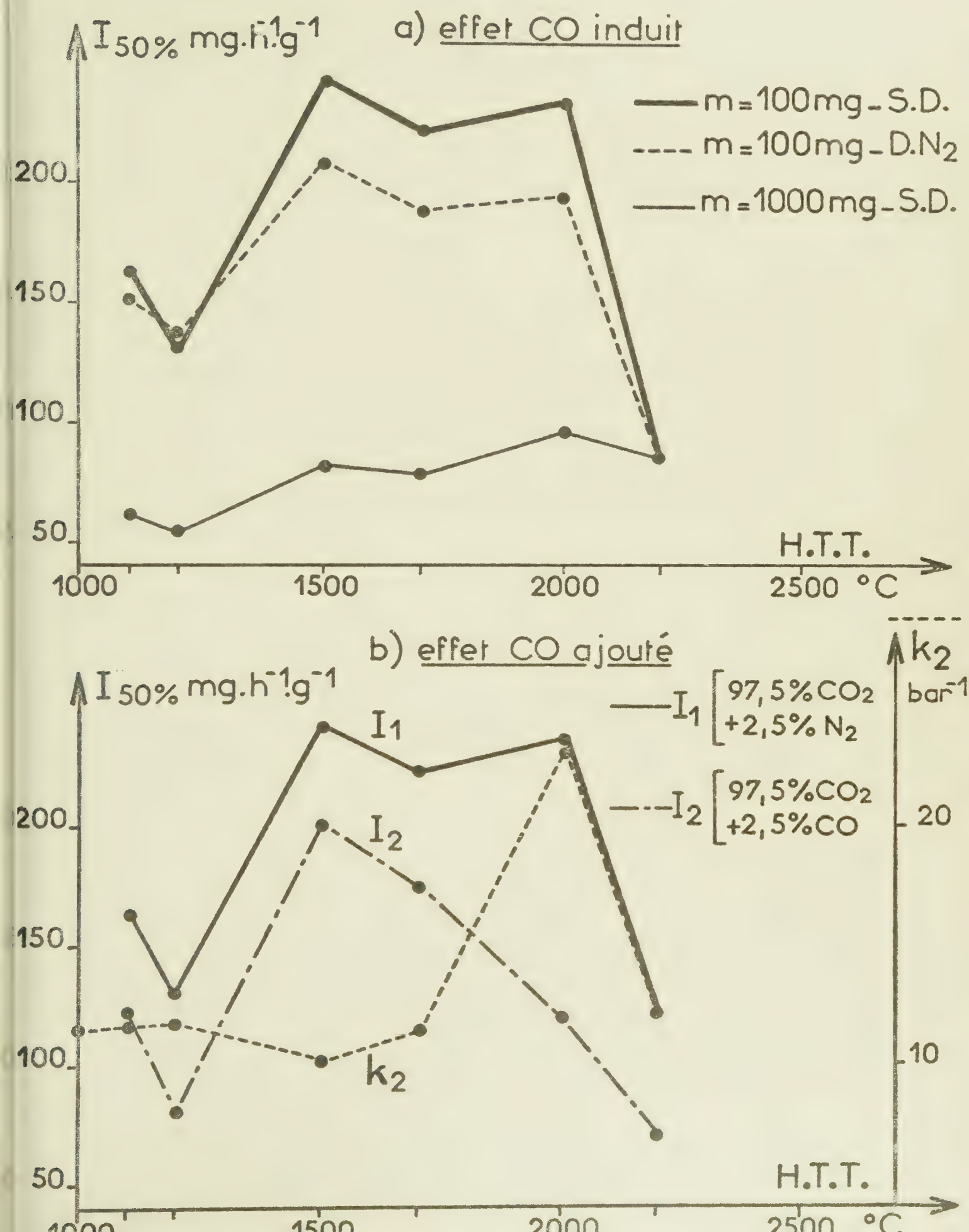
Ceci se trouve confirmé lors de l'étude de l'influence d'un dégazage sous azote avant oxydation par l'anhydride carbonique. Nous constatons effectivement, toujours sur la même figure, qu'un dégazage augmente la réactivité de l'échantillon 1100 pour lequel nous venons de voir qu'il n'y avait pas d'effet CO, mais qu'il diminue la carboxyréactivité de tout échantillon subissant une inhibition par le CO, ceci étant dû à une augmentation de l'effet inhibiteur de l'oxyde de carbone après dégazage.

Nous avons complété cette étude par celle de l'effet inhibiteur du CO ajouté en opérant suivant la méthode décrite précédemment, c'est-à-dire en réalisant l'oxydation par mélange gazeux de 97,5 % de CO_2 et 2,5 % de CO. Les résultats portés sur la figure III.15.b confirment intégralement ceux de la figure III.15.a. Cette dernière série d'essais nous a permis notamment de calculer les variations du paramètre k_2 en fonction des HTT, que nous avons également portées sur la figure III.15.b.

La figure III.16.a concerne les résultats relatifs à l'anthracite du DONETZ. Nous y avons porté les variations d'indice correspondant à des essais de carboxyréactivité réalisés dans les mêmes conditions que ceux correspondant à l'anthracite de La Mure.

Comme dans le cas de l'anthracite de La Mure, il existe une discontinuité dans l'évolution de la réactivité en fonction des HTT. Il y a augmentation brutale de cette réactivité pour l'échantillon 1500, suivie d'une légère diminution pour le produit 1700 alors que la réactivité augmente légèrement pour la HTT 2000 pour ensuite diminuer intensément à la température 2200. Si nous comparons ces résultats obtenus à partir d'une masse de 100 mg à ceux correspondant à une masse de 1000 mg, nous constatons alors une baisse très importante de la carboxyréactivité pour les essais réalisés sur 1000 mg, mise à part la HTT 2200 pour laquelle la carboxyréactivité est la même, que les essais soient réalisés sur une masse initiale de 100 ou 1000 mg. Il y aurait donc un "effet masse" dû à l'effet inhibiteur du CO naissant jusqu'à la température de 2000°C comprise. Toutefois, l'étude du dégazage ne nous confirme pas cette observation de façon aussi nette que dans le cas de l'anthracite de La Mure. En effet, si le dégazage agit comme on s'y attend dans le cas des HTT 1500, 1700, 2000 et 2200, il n'y a pratiquement aucun effet dans le cas des produits traités à 1100 et 1200 pour lesquels on observe une influence notable de la masse initiale. Il semblerait donc que pour une masse relativement faible, de 100 mg, l'effet du CO induit soit inexistant, l'inaccessibilité de la texture à l'agent oxydant l'emportant et provoquant une baisse de réactivité. Pour une masse peu importante, l'action du dégazage ne se produirait qu'avec une ouverture suffisamment importante de la porosité qui se manifesterait jusqu'à une température de 2000°C comprise. Cette ouverture de la porosité aurait pour conséquence de rendre la texture accessible à l'agent oxydant et l'emporterait sur l'effet inhibiteur du CO, ce qui aurait pour conséquence que les plus fortes valeurs de la carboxyréactivité ne correspondent pas à des effets inhibiteurs du CO les plus faibles, comme cela avait été constaté jusqu'ici (1) (2). Par contre, pour des masses beaucoup plus importantes, de 1000 mg, l'augmentation de la carboxyréactivité en fonction de la température de traitement est moins importante ;

fig.III.16_Effet CO sur la carboxyréactivité de l'anthracite du Donetz



ceci pourrait s'interpréter par le fait que pour une masse 10 fois plus importante, le dégagement de CO induit s'oppose à la pénétration de l'agent oxydant dans les pores, d'où non seulement une diminution systématique de la carboxyréactivité quand on passe d'essais réalisés sur une masse de 100 mg à des essais réalisés sur une masse de 1000 mg mais aussi une atténuation de l'augmentation de la carboxyréactivité en fonction des HTT.

3.5. Détermination de texture.

Il pouvait paraître surprenant de supposer l'existence d'une porosité pour des HTT relativement élevées, notamment à 1500°C. Aussi avons nous choisi deux échantillons d'anthracite de La Mure, traités : l'un à 1100°C, l'autre à 1500°C puis tous deux gazéifiés jusqu'à 50 % d'usure, taux pour lequel avaient été calculés les indices moyens portés notamment sur la figure III.15. La gazéification est réalisée par de l'anhydride carbonique (97,5 % de CO_2 + 2,5 % de N_2) sur une masse de 100 mg, à la température de 1000°C.

Les résultats sont portés sur le tableau III.5.

Tableau III.5.

Surfaces et volumes correspondant aux pores de rayon		Echantillon 1100 gazéifié jusqu'à 50 % d'usure	Echantillon 1500 gazéifié jusqu'à 50 % d'usure
$r < 4$ Å	S		
	V		
4 Å $< r <$ 15 Å	S	24,5	28
	V	0,0095 (30 %)	0,010 (21 %)
15 Å $< r <$ 500 Å	S	14	20
	V	0,0221 (70 %)	0,037 (79 %)
V total adsorbé		0,0316	0,047

Les surfaces et volumes sont exprimés respectivement en $m^2 g^{-1}$ et en $cm^3 g^{-1}$.

L'examen de ce tableau révèle l'existence d'une porosité non négligeable puisque de l'ordre de celle correspondant aux produits traités à 700, 800, 900°C (Fig. III.1.). Le deuxième point intéressant consiste en l'augmentation indéniable, bien que faible, de la capacité totale d'adsorption de l'échantillon 1100 à l'échantillon 1500, après gazéification par l'anhydride carbonique jusqu'à 50 % d'usure.

4. Conclusions.

Compte tenu des résultats obtenus lors de l'étude des produits portés à des températures correspondant aux domaines de carbonisation et graphitation, nous pouvons considérer que le domaine de carbonisation qui se situe pour des températures de traitement comprises entre 600 et 1000°C, tout en présentant l'avantage de fournir des produits de porosité non négligeable, c'est-à-dire accessible à des adsorbats tels que N_2 et CO_2 a toutefois l'inconvénient de correspondre au départ des matières volatiles qui risquent ainsi de perturber toute étude de réactivité. Ce n'est que vers 1000°C que le taux de matières volatiles devient insignifiant mais de nombreux auteurs ont alors noté que la porosité avait tendance à se bloquer. Il nous a donc semblé intéressant de mettre au point un mode de pyrolyse à 1000°C qui, tout en permettant l'évacuation totale des matières volatiles, avantage appréciable pour des gazéifications ultérieures, fournit des produits dont la porosité n'est pas entièrement bloquée et auxquels nous consacrerons le chapitre suivant concernant l'étude de leur gazéification par l'oxygène.

Quant à l'étude du comportement des anthracites dans le domaine de graphitation, notamment en ce qui concerne leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de l'anhydride carbonique en fonction de la HTT, nous avons constaté que ces produits se comportaient différemment par rapport à tous les charbons étudiés jusqu'ici, qui appartenaient aux deux catégories bien distinctes de carbones graphitables et non graphitables.

En effet, les anthracites manifestent notamment la particularité d'avoir une porosité qui subit un accroissement léger, mais toutefois indéniable, à partir de 1000°C jusqu'à environ 1700°C. Ces résultats sont en accord avec ceux de P. CHICHE qui avait montré que la porosité et la surface d'un "méta-anthracite" subissait un accroissement sensible à partir de 1000°C mais qu'au -dessus de 2000°C la graphitation exerçait alors une action vigoureuse que reflètent alors la disparition de la surface interne et l'augmentation de la densité à l'hélium.

D'après R.E. FRANKLIN (31), la particularité d'un anthracite serait de se comporter comme un carbone non graphitable jusqu'à 1800°C, température à laquelle il est alors caractérisé par une réticulation interdisant la réorientation respective des cristallites voisines sous l'action de la température ; cette absence de mobilité expliquerait la persistance même à température relativement élevée, de la texture poreuse, due à ce mode d'empilement désordonné.

A titre d'indication, nous avons porté dans le tableau III.6. les valeurs du degré de graphitation g de l'anthracite de La Mure en fonction des diverses HTT.

Rappelons que g se calcule à partir de l'espacement moyen (002) déterminé par diffraction aux rayons X, en admettant que l'espacement des couches est 3,44 Å alors qu'après la graphitation, il n'est plus que de 3,354 Å . Le degré de graphitation g se déduit de l'expression :

$$\bar{d}_{oo2} = g.\ 3{,}354\ \text{Å} + (1 - g)\ 3{,}44\ \text{Å} \qquad (32)$$

Tableau III.6

HTT	2 h. 1500°C	2 h. 1700°C	2 h. 2000°C	2 h. 2200°C	2 h. 2500°C	2 h. 2700°C	15 mn 3000°C
g	0	0	0,10	0,35	0,69	0,84	0,88

Comme nous le constatons d'après les valeurs de g portées dans ce tableau, l'anthracite de La Mure traverse toute la zone de température jusqu'à 2000°C sans que sa structure en soit profondément affectée. Ce n'est qu'à partir de 2000-2200°C que la graphitation commencerait à se manifester pour atteindre un taux non négligeable vers 2500, ce qui provoque la disparition alors constatée de la porosité.

- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-:-:-:-

1. M. FRANÇOIS : Contribution à l'étude de la réactivité des charbons de bois. Etude des modifications texturales résultant de divers traitements thermiques. Thèse Doc. d'Université ORSAY 1971.

2. E. BRETEY : Interprétation des évolutions de la réactivité de différents carbones vis-à-vis de l'oxygène et du dioxyde de carbone. Thèse Doc. d'Etat, ORSAY 1975.

3. Y. TODA : Fuel, 1973, 52, 99.

4. T. SIEMIENIEWSKA : Koks - Smola - Gaz, 1968, 3, 57.

5. M. DELEPINE, M. FRANÇOIS, Y. GRILLET et H. GUERIN : C.R. Acad. Sci. 1974, 278, 1473.

6. H. MARSH, T. SIEMIENIEWSKA : Fuel, 1967, 46, 441.

7. N. DUPONT-PAVLOWSKY et J. BASTICK : Bull. Soc. Chim. , 1970, 24.

8. F. ROUQUEROL, S. PARTYKA et J. ROUQUEROL : J. Chim. Phys. , 1973, 3 , 559.

9. Y. GRILLET : J. Chim. Phys. , 1974, 5, 666.

10. D.D. SINGH : Indian Journal of Technology, 1969, 7 , 241.

11. P. REBAUDIERES : Contribution à l'étude cinétique de l'oxyréactivité de divers carbones. Thèse Doc. d'Etat, ORSAY 1965.

12. H. MARSH et A.D. FOORD : Carbon, 1973, 11, 421.

13. Y. TODA, N. YUKI et S. TOYODA : Carbon, 1972, 10, 13.

14. J. WEBER et M. BASTICK : Bull. Soc. Chim. , 1968, 2702.

15. E. BARRILLON : Contribution à l'étude de la réactivité des carbones pré-graphitiques. Thèse Doc. d'Etat, ORSAY 1963.

16. Y.M.CEREDNICK, G.M. BUTYRIN et V.S. OSTROVSKY : Khim-Tverd. Topliva, 1973, 5.

17. Y. GRILLET, E.BRETEY et H. GUERIN : C.R. Acad. Sci. , 1969, 269,1076.

18. M. DELEPINE : Contribution à l'étude des charbons actifs : influence de divers facteurs susceptibles de modifier leur texture initiale dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption de SO_2. Thèse Doc. 3ème Cycle, ORSAY 1974.

19. P.L. WALKER, C.R. KINNEY et D.O. BAUMBACH : J. Chim. Phys.,1961,58,86.

20. H. TAGAWA et H. NAKAJIMA : Kogyo Kagaku Zasshi , 1962, 65.

21. S.P. NANDI, V. RAMADASS et P.L. WALKER : Carbon, 1964, 2, 199.

22. A. PACAULT, M. MAZZA et A. MARCHAND : J. Chim. Phys. , 1962,59, 657.

23. H. GUERIN et E. BARRILLON : C.R. Acad. Sci. , 1962, 255, 119.

24. P. CHICHE, S. DURIF et S. PREGERMAIN : J. Chim. Phys. , 1963,60, 816.

25. P. CHICHE, J. COUE, S. DURIF et S. PREGERMAIN : 6ème Conf. Intern. sur la Science du Charbon, Juin 1965, MÜNSTER.

26. J. GADSBY, F.J. LONG, P. SLEIGHTHOLM et K.W. SYKES : Proc. Roy. Soc. London, 1948, A 193, 357.

27. C. HEUCHAMPS : Bull. Soc. Chim. , 1967, 205.

28. C. HEUCHAMPS : Bull. Soc. Chim. , 1965, 2955.

29. J.M. PERROT et M. BASTICK : Bull. Soc. Chim. 1967, 769.

30. M. BASTICK : Bull. Soc. Chim. , 1957, 538.

31. R.E. FRANKLIN : C.R. Acad. Sci. , 1951, 232, 232.

- C H A P I T R E IV -

Etude de la gazéification par l'oxygène des produits pyrolysés à 1000°C.

Plan du Chapitre

1. Gazéification par l'oxygène.

    1.1. Comparaison des deux méthodes d'étude de l'oxyréactivité.

    1.2. Mode opératoire.

    1.3. Résultats et mise en évidence d'un phénomène de chimisorption.

    1.4. Influence de divers facteurs sur le phénomène de chimisorption.

2. Etude de la texture au cours de la gazéification par l'oxygène.

3. Conclusions.

1. Gazéification par l'oxygène.

1.1. Comparaison des deux méthodes d'étude de l'oxyréactivité.

Les déterminations de la réactivité R définie précédemment avaient été réalisées selon une méthode gazométrique basée sur l'hypothèse que chaque fois qu'un atome de carbone réagit, il y a formation d'une molécule d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique directement détectée par des analyseurs infra-rouge.

Il existe une autre méthode, la méthode thermogravimétrique dans laquelle les variations de masse résultant de la gazéification sont enregistrées directement.

Ces deux méthodes permettent de tracer des courbes de variation de l'oxyréactivité en fonction du taux de gazéification ou de ce que nous désignons degré d'usure $R = f(U)$. Si pour certains produits, comme les cokes métallurgiques, les résultats obtenus par l'une ou l'autre méthode sont sensiblement les mêmes (1-2), il arrive que pour d'autres échantillons la thermogravimétrie fournisse des valeurs de réactivité systématiquement par défaut (3-4). Les différences constatées peuvent être imputées à une chimisorption d'oxygène assez importante, ce qui expliquerait alors une diminution apparente de la perte de masse en thermogravimétrie. Afin de mettre en évidence l'existence éventuelle d'une telle chimisorption d'oxygène sur les trois anthracites et son importance, nous avons comparé les courbes d'oxyréactivité fournies par les deux méthodes, en associant celles-ci dans le même essai.

1.2. Mode opératoire.

L'échantillon de 100 mg, de granulométrie 27-31 AFNOR (0,4-1mm) placé dans une nacelle dont le fond est constitué par une plaque de silice frittée, est traversé par un courant d'oxygène de 36 $l.h^{-1}$ maintenu constant par une pompe doseuse Wösthoff. On effectue l'essai à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type 59 n° 2 et d'analyseurs de type UNOR à la sortie de la balance. On enregistre ainsi simultanément la perte apparente de masse et les pourcentages d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique dégagés en fonction du temps.

Des essais préalables d'inflammation nous ont amené à choisir les températures d'oxydation suivantes :

- 428°C pour l'anthracite des Cévennes,
- 460°C pour les anthracites de La Mure et du Donetz.

1.3. Résultats et mise en évidence d'un phénomène de chimisorption.

Le mode classique d'expression des résultats consiste à tracer les courbes de réactivité en fonction de la quantité de carbone transformée en oxyde de carbone et en anhydride carbonique, c'est-à-dire en fonction du taux de gazéification ou du degré d'usure $U_{CO + CO_2}$. On peut aussi calculer un indice de réactivité défini de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{U} \int_0^U \frac{dm}{dt} \frac{1}{m} du$$

valeur moyenne de la réactivité pour un intervalle d'usure donné, 0-50 % en général.

C'est ainsi que les deux anthracites de La Mure et du Donetz gazéifiés à 460°C sont caractérisés par des indices respectivement égaux à 120 et 95 $mg.h.^{-1}g^{-1}$. Quant à l'anthracite des Cévennes, sa réactivité est bien supérieure puisque l'indice atteint une valeur de 180 $mg.h.^{-1}g^{-1}$ pour une température de gazéification de 428°C.

Nous avons porté sur la figure IV.1 les valeurs des réactivités mesurées en gazométrie R_G et en thermogravimétrie R_T, en fonction de la quantité de carbone effectivement gazéifiée $U_{CO + CO_2}$.

Pour les trois échantillons considérés, les valeurs des réactivités en gazométrie (R_G) sont toujours supérieures à celles qui leur correspondent en thermogravimétrie (R_T). Il semble donc que le thermogramme traduise une perte de masse apparente insuffisante si on compare celle-ci à celle qui correspond au départ du carbone à l'état d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. On peut supposer qu'à la perte de masse réelle se superposerait un gain de masse résultant de la fixation d'oxygène sur la surface active du produit, l'oxygène étant le seul élément en contact avec le carbone pendant la gazéification ; on aurait donc là un moyen de mettre en évidence l'existence d'une chimisorption ;

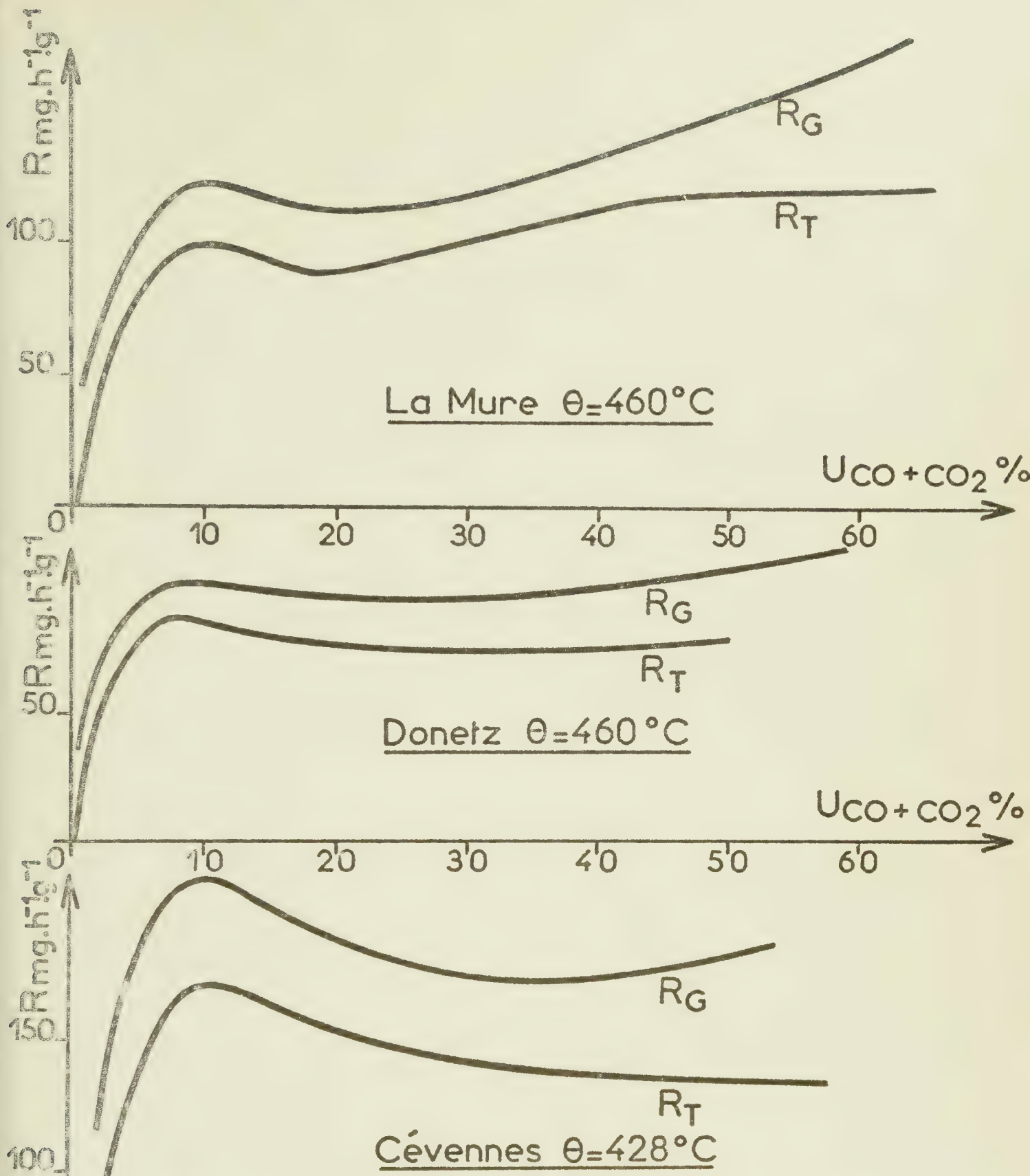


fig IV.1 - Variations de l'oxyréactivité obtenues par gazométrie R_G et par thermogravimétrie R_T

nous avons effectivement confirmé celle-ci par un départ des oxydes de surface formés au cours de la gazéification.

Chaque échantillon dégazé 1/2 h à 900°C est gazéifié jusqu'à 10 % d'usure. Il est ensuite soumis à un dégazage sous azote au cours duquel on peut observer vers 550°C le départ d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, ce qui confirme qu'une certaine quantité d'oxygène a été fixée lors de la gazéification.

Sur la figure IV.2, nous avons représenté les valeurs du rapport CO/CO_2 au cours de la gazéification ; nous constatons alors que ce rapport a la même valeur pour les deux peranthracites, La Mure et Donetz, et reste constant pendant la gazéification. Par contre, pour l'anthracite des Cévennes, les valeurs de CO/CO_2 sont en général plus faibles ; il y a une légère diminution en début de gazéification jusqu'à environ 20% d'usure puis un léger accroissement jusqu'à 0,38 en fin de gazéification.

On peut aussi exprimer les résultats obtenus par les vitesses V_G et V_T suivant la méthode utilisée, gazométrie ou thermogravimétrie,et exprimer les différences relatives ε_V, définies de la manière suivante :

$$\varepsilon_V = \frac{V_G - V_T}{V_G}$$

La figure IV.3 représente les variations des écarts relatifs ε_V en fonction de U_{CO+CO_2} ; on constate alors que la chimisorption est du même ordre de grandeur pour les trois anthracites et qu'elle décroît au cours de la gazéification.

1.4. Influence de divers facteurs sur le phénomène de chimisorption.

Nous avons vérifié que la valeur de la pression partielle d'oxygène avait peu d'influence sur le phénomène de chimisorption (fig.IV 4a ; IV 4b ; IV 4c). La pression partielle n'intervenant pas sur le phénomène de chimisorption, nous sommes donc en mesure de comparer la chimisorption des trois échantillons à la même température 460°C. Nous avons ainsi gazéifié l'anthracite des Cévennes à 460°C mais sous une pression partielle d'oxygène de 30%, obtenue à l'aide d'une pompe Wösthoff afin d'éviter tout phénomène d'autoinflammation ; ces résultats sont portés sur la figure IV.5.

fig.IV.2_Variations du rapport CO/CO_2 au cours de la gazéification

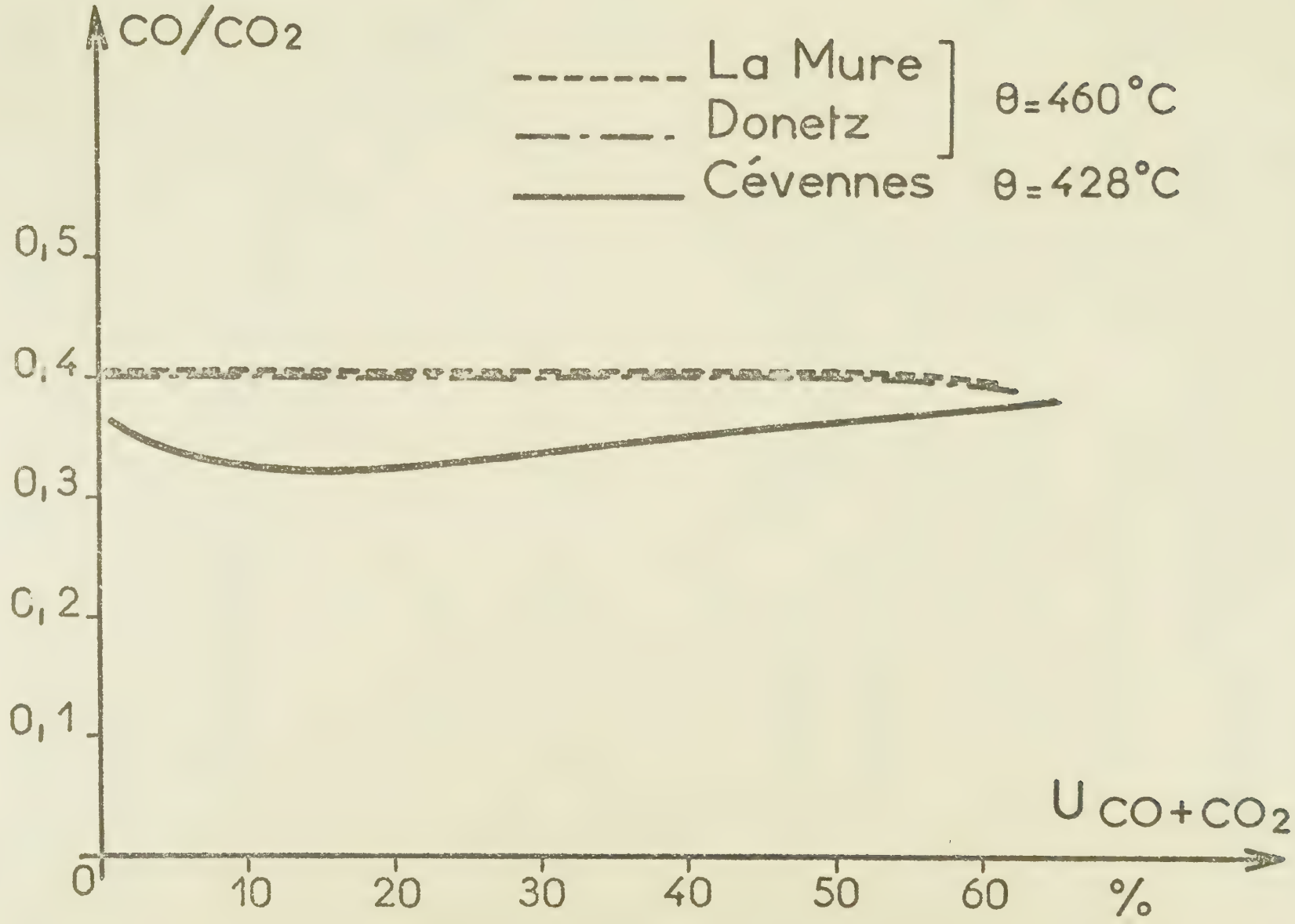


fig. IV.3 - Ecarts relatifs ρ_V correspondant à la gazéification par l'oxygène des trois anthracites

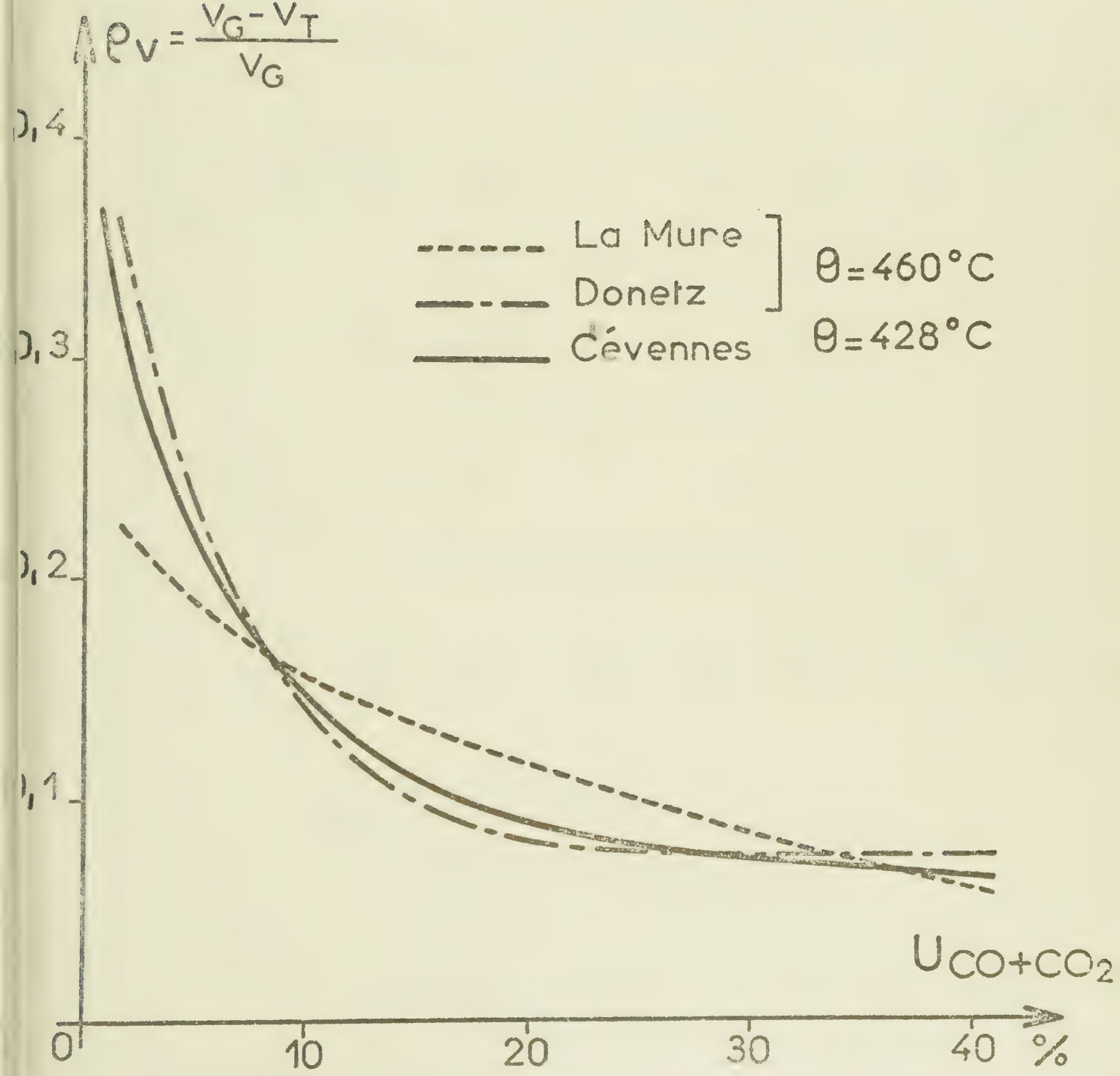
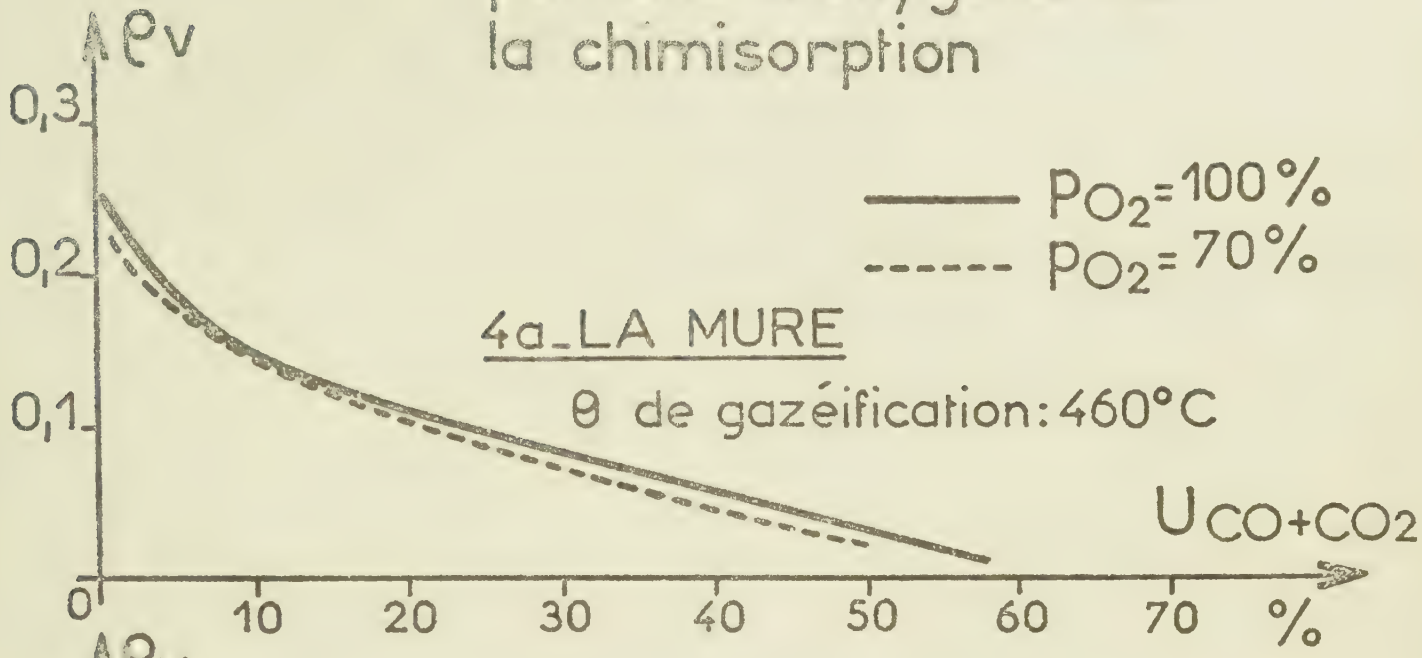
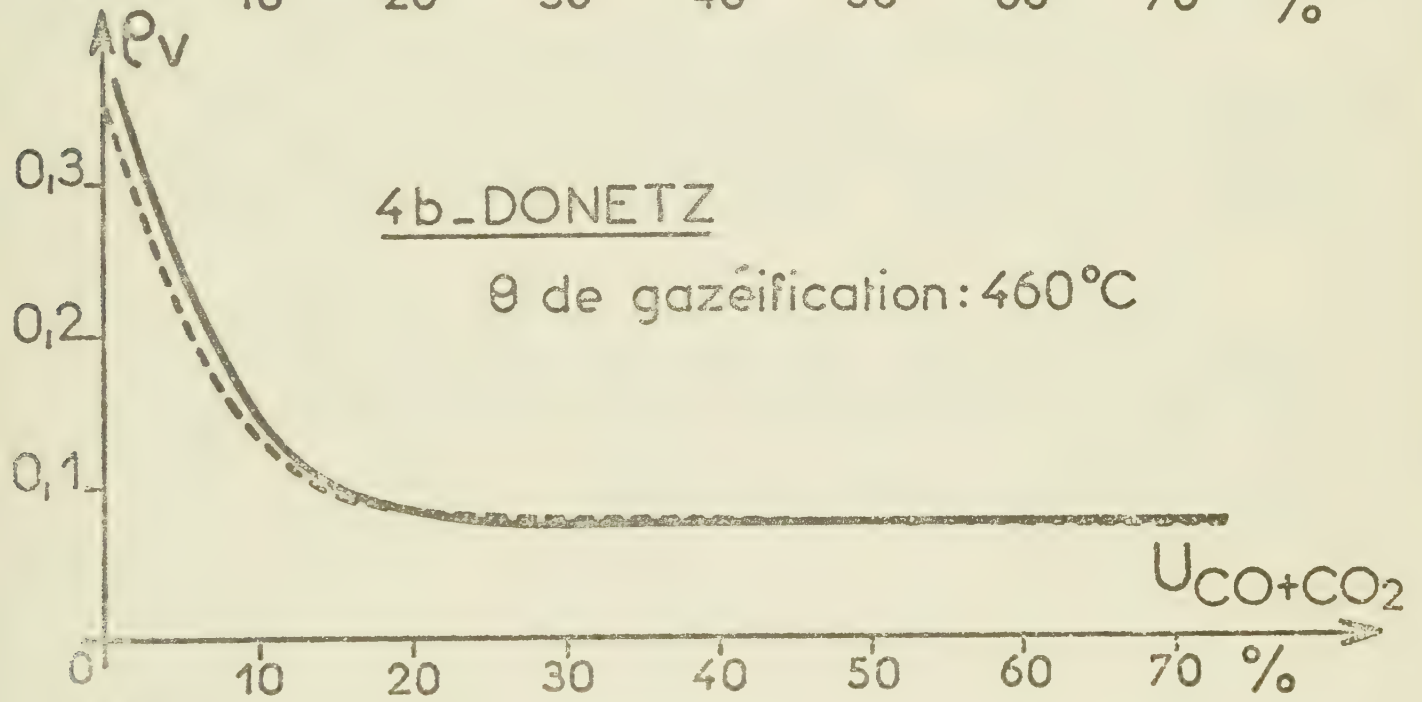


fig.IV.4_Influence de la pression partielle d'oxygène sur la chimisorption





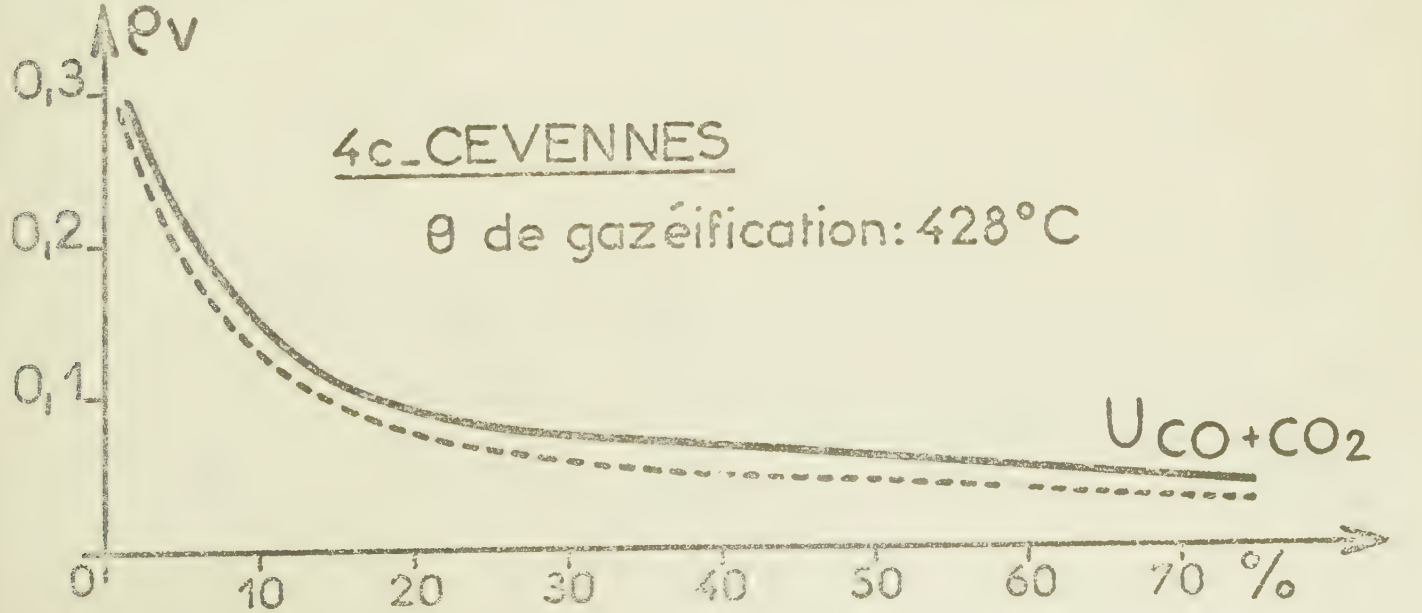


fig.IV.5_Ecarts relatifs ρv correspondant à la gazéification par l'oxygène des 3 anthracites à la même température: $\theta = 460\,°C$

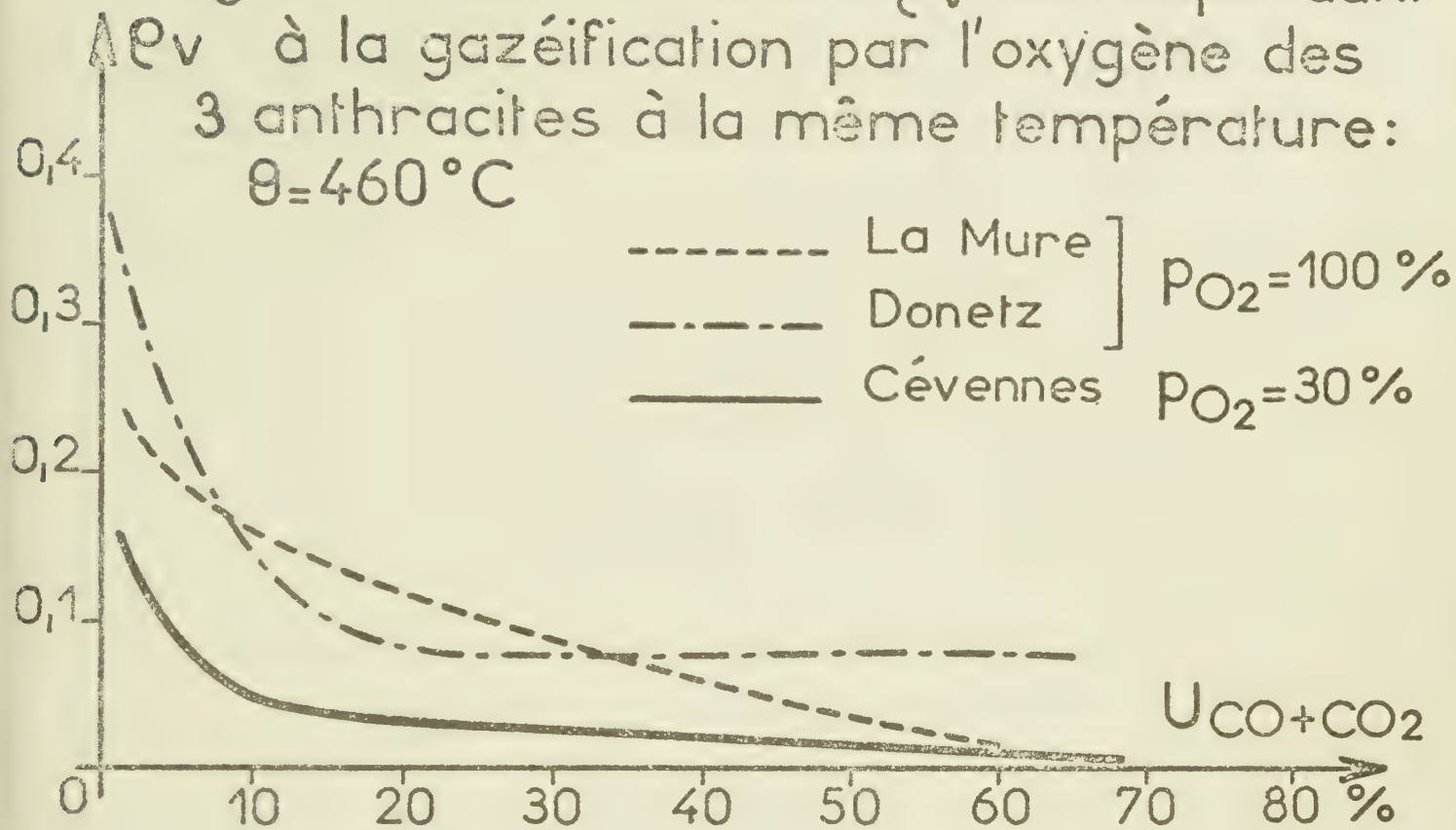
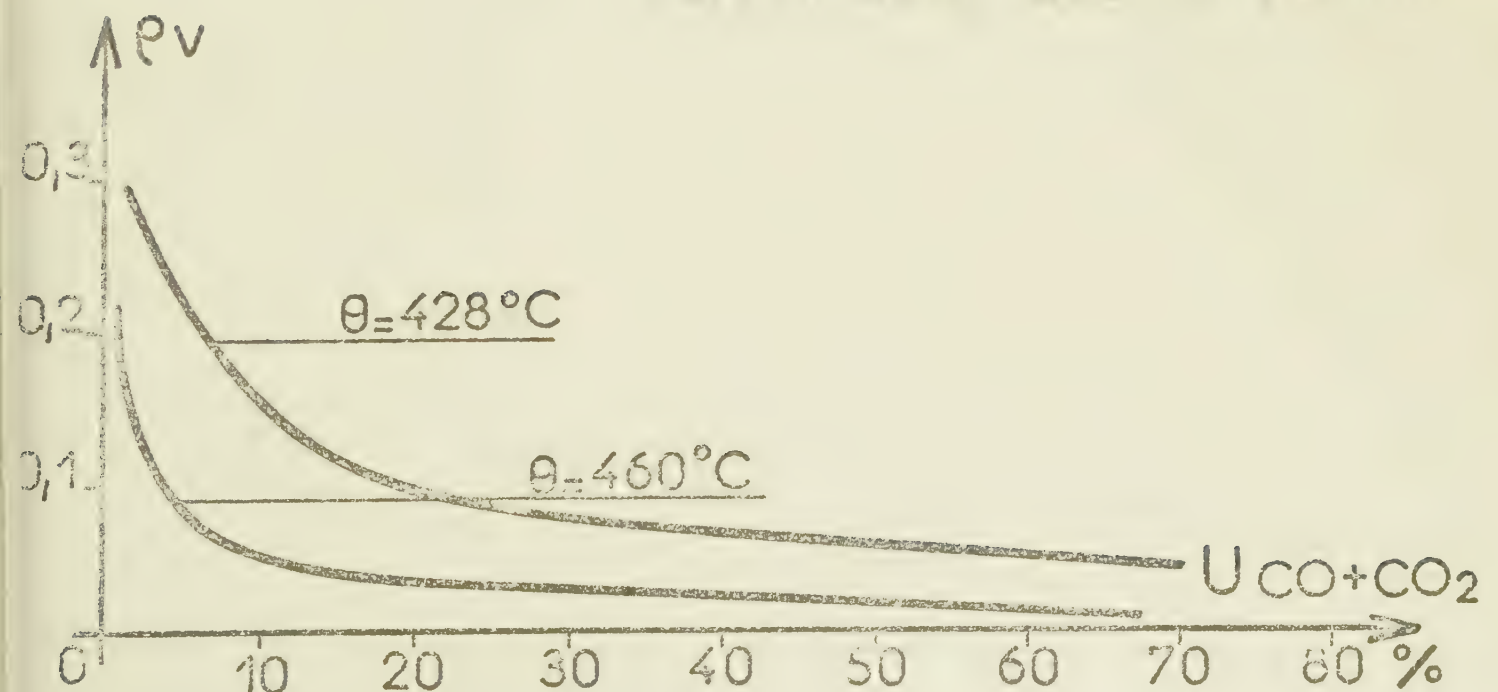


fig.IV.6_Influence de la température de gazéification sur la chimisorption de l'anthracite des Cévennes



H. GUERIN et Coll. (4) ont montré que la chimisorption était d'autant plus importante que la température de gazéification était plus basse. C'est effectivement ce que nous constatons pour l'anthracite des Cévennes (Fig. IV.6).

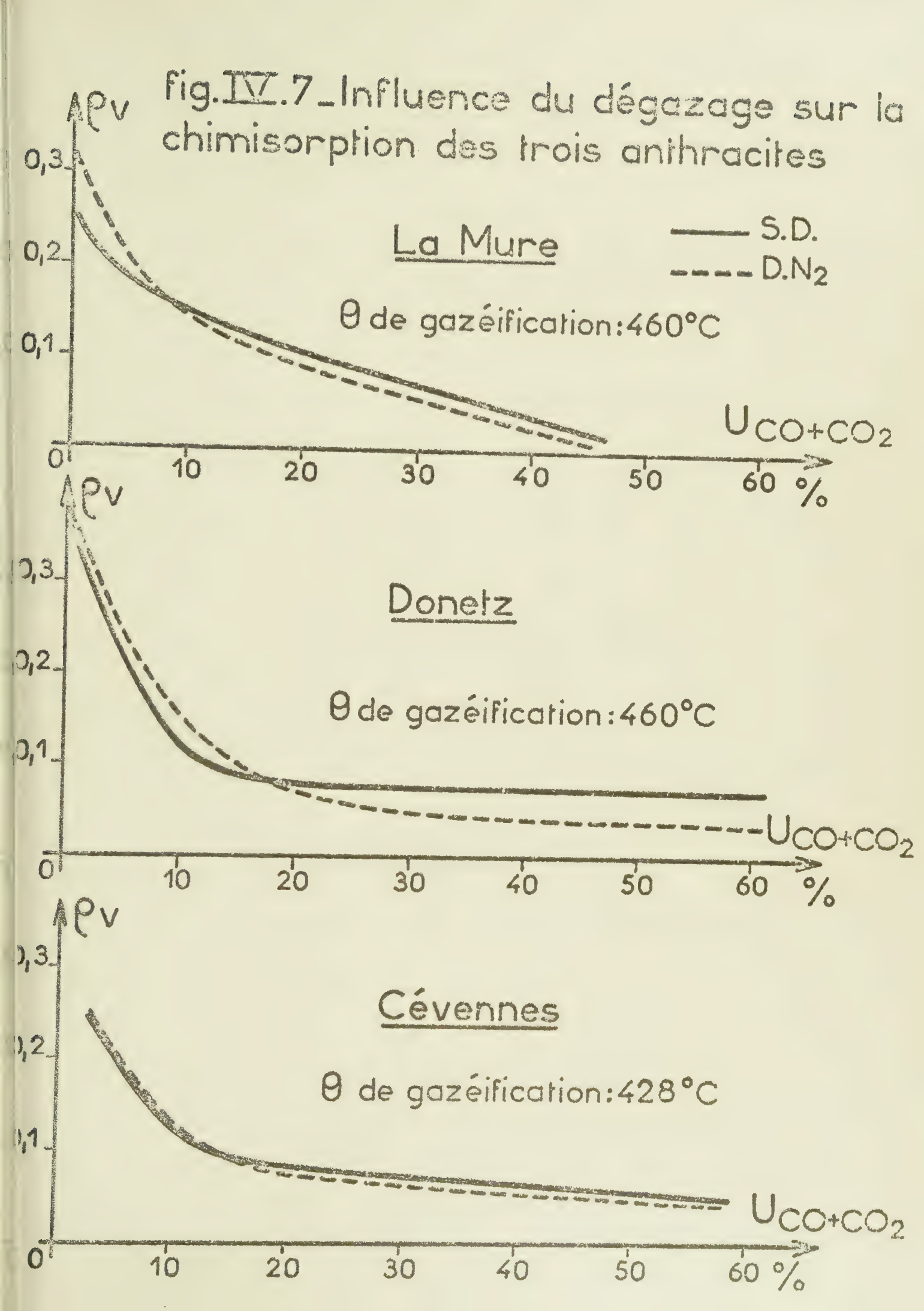
Enfin, un dégazage préalable à l'oxydation et permettant l'élimination des oxydes de surface résultant de l'oxydation des échantillons par l'air à température ambiante dans les flacons, a peu d'influence sur la chimisorption. Les valeurs relatives sont inchangées comme on peut le constater sur la fig. IV.7 où les courbes SD et DN_2 correspondent respectivement : SD à la gazéification d'un produit sans dégazage préalable, DN_2 à des essais sur carbone dégazé sous azote.

2. Etude de la texture au cours de la gazéification par O_2.

Rappelons que pour les échantillons non gazéifiés, d'une part les surfaces à l'azote à 77 K n'avaient pu être mesurées, d'autre part les surfaces accessibles à l'anhydride carbonique à 293 K étaient de l'ordre de 20 à 30 m^2g^{-1}, donc faibles, ce qui dénote l'existence d'une ultramicroporosité qui n'est que partiellement accessible aux molécules d'anhydride carbonique et qui correspondrait à des pores très fins dans lesquels l'anhydride carbonique ne peut pénétrer qu'à la température de 293 K.

Les résultats des mesures de détermination de texture poreuse, effectuées sur des produits gazéifiés à 28 % d'usure, sont portés dans le tableau IV.1.

fig.IV.7_Influence du dégazage sur la chimisorption des trois anthracites



- TABLEAU IV.1. -

Echantillons gazéifiés à 28% d'usure	Anthracite de La Mure gazéifié à 460°C.	Anthracite du Donetz gazéifié à 460°C	Anthracite des Cévennes gazéifié à 428°C.
$S(m^2.g^{-1})$ accessible à N_2 à 77 K	187	81	163
$S(m^2.g^{-1})$ accessible à CO_2 à 293 K	280	93	273
D (paramètre de texture)*	15.10^{-2}	14.10^{-2}	12.10^{-2}

Nous constatons que les surfaces des trois produits amenés à 28% d'usure deviennent accessibles à l'azote à la température de 77 K. Il faut pourtant noter que pour l'échantillon du Donetz, l'accroissement des surfaces accessibles à l'azote à 77 K et à l'anhydride carbonique à 293 K, est faible, ce qui indique qu'il existe encore une importante ultramicroporosité non accessible ; ceci est confirmé par les résultats portés dans le tableau IV.2 où sont rassemblées les valeurs des surfaces et volumes correspondant aux trois catégories de pores, ultramicropores, micropores et pores de transition (ou intermédiaires).

---

* défini au chapitre II.

- TABLEAU IV,2. -

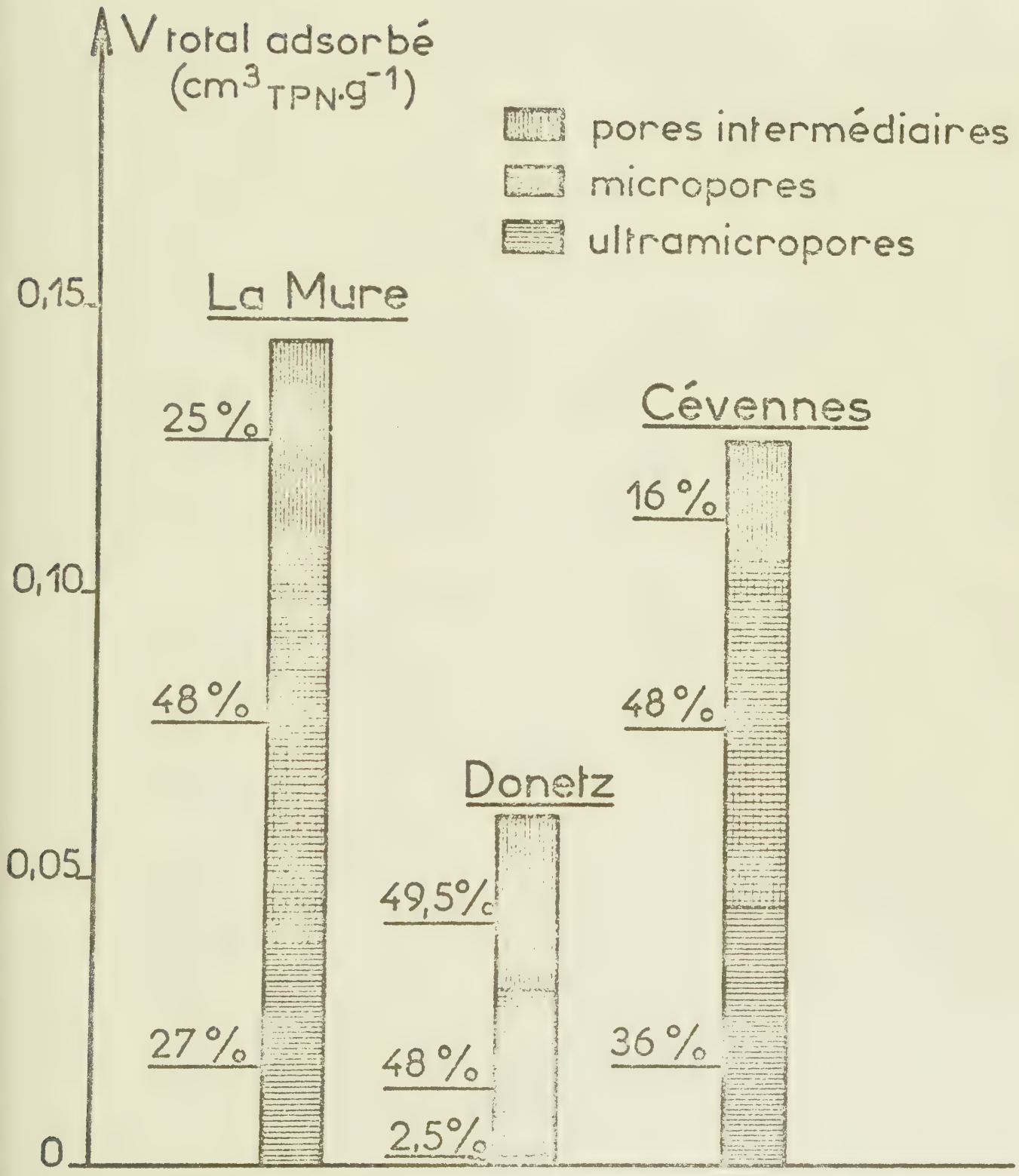
Echantillons gazéifiés à 28% S($m^2.g^{-1}$) V($cm^3.g^{-1}$) correspondant aux pores de rayon :		La Mure gazéifié à 460°C	Donetz gazéifié à 460°C	Cévennes gazéifié à 428°C
$r < 4$ Å	S	93		110
	V	0,039 (27%)	0,0015 (2,5%)	0,0453 (36%)
4 Å $< r <$ 15 Å	S	161	72	146,7
	V	0,069 (48%)	0,029 (48%)	0,061 (48%)
15 Å $< r <$ 500 Å	S	26	25	16,3
	V	0,036 (25%)	0,0302 (49,5%)	0,0204 (16%)
Σ V ($cm^3.g^{-1}$)		0,144	0,0607	0,127

Il nous paraît toutefois plus expressif de présenter ces résultats sous la forme d'histogrammes, en considérant les volumes adsorbés correspondant à chaque catégorie de pores (fig. IV.8).

L'examen de la répartition poreuse suggère plusieurs remarques :

. Les volumes totaux adsorbés, pour les échantillons de La Mure et des Cévennes sont du même ordre de grandeur, 0,144 et 0,127 $cm^3.g^{-1}$. La texture poreuse de ces deux échantillons de La Mure et des Cévennes se trouve respectivement répartie en ultramicroporosité (27% et 36% du volume total adsorbé), microporosité (48% du volume total adsorbé, pour les deux produits) et porosité intermédiaire (25% et 16% du volume total adsorbé). Si on considère le tableau IV.1 où sont portées les valeurs des surfaces, on remarque que ces deux anthracites,

fig. IV.8_Répartition poreuse des trois anthracites pyrolysés puis gazéifiés jusqu'à 28% d'usure



gazéifiés jusqu'à un même taux d'usure mais à deux températures différentes, présentent des surfaces du même ordre de grandeur, ce qui laisserait supposer que l'échantillon des Cévennes, qui est le plus réactif, aurait moins tendance à se gazéifier en régime chimique que le peranthracite de La Mure.

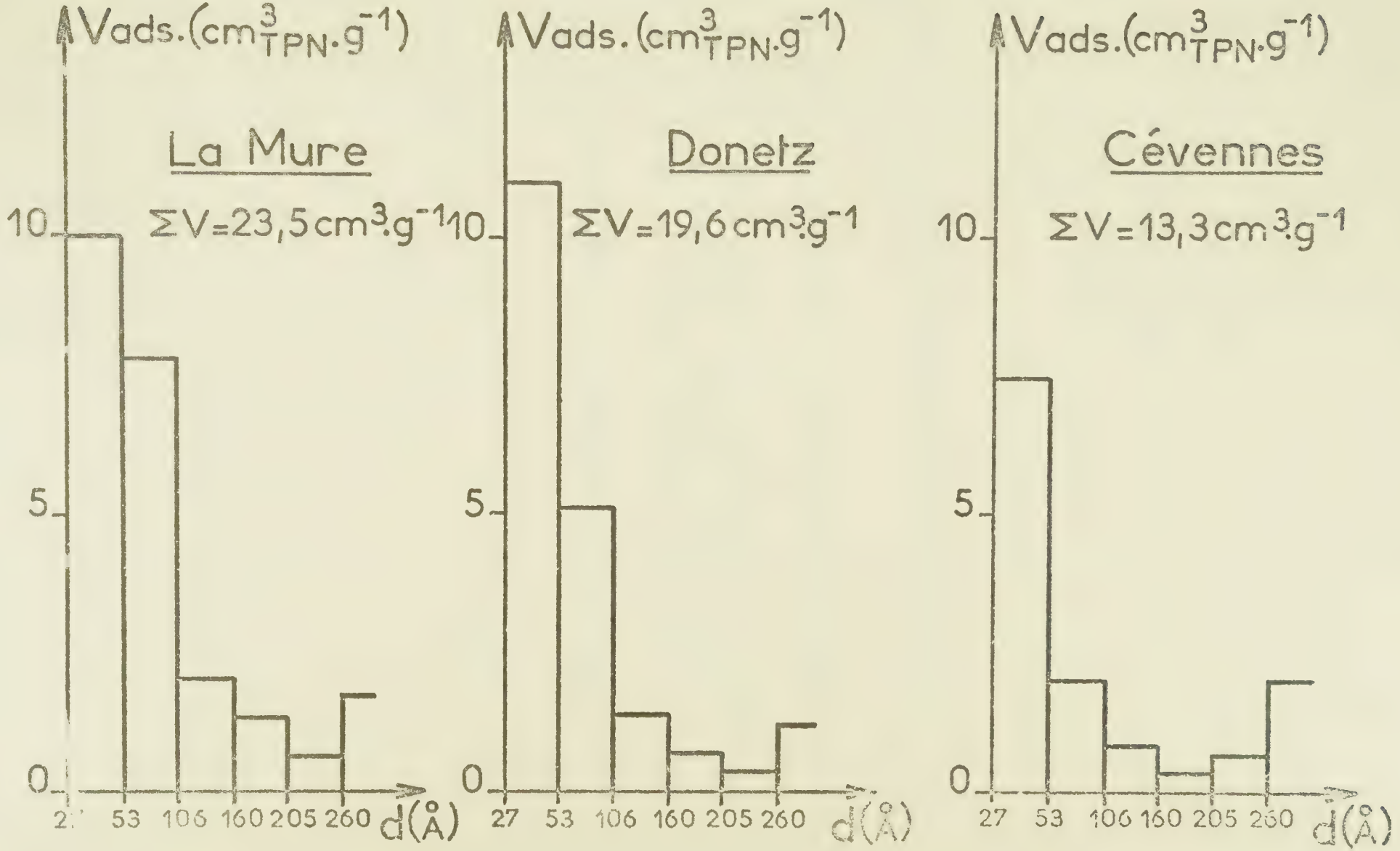
. Ce qui différencie essentiellement l'échantillon du Donetz des deux autres anthracites, c'est l'inaccessibilité de l'ultramicroporosité lors de la gazéification. Cet échantillon présente en effet la particularité de posséder une texture poreuse essentiellement constituée de micropores et de pores intermédiaires, le volume des ultramicropores n'excédant pas 2,5% du volume total adsorbé ; ceci explique pourquoi la valeur du volume total adsorbé correspond à la moitié de celles des volumes des deux autres anthracites.
Ceci suggère que l'oxydation de l'échantillon du Donetz se fait beaucoup moins profondément que pour les anthracites de La Mure et des Cévennes, donc que la gazéification s'opèrerait selon un régime proche de celui de diffusion alors que l'on serait plus proche d'un régime chimique pour les deux autres échantillons, ces derniers se distinguant toutefois, d'après ce que nous avons vu précédemment.

Sur la figure IV.9, nous avons représenté la répartition des pores intermédiaires en fonction de leur diamètre, pour les trois échantillons ; nous constatons que la majorité de ces pores ont des diamètres compris entre 27 et 106 Å . Les volumes correspondant aux pores de diamètres croissant jusqu'à 260 Å diminuent progressivement.

3.Conclusions

Les résultats ainsi obtenus à partir des déterminations de texture réalisées sur des produits gazéifiés jusqu'à 28%, montrent que ces trois échantillons possèdent des textures poreuses assez proches les unes des autres. Il n'y a vraiment que l'anthracite du Donetz qui se différencie assez nettement des deux autres anthracites par son ultramicroporosité qui demeure inaccessible en cours de gazéification. Par contre, les trois échantillons ont des volumes microporeux identiques et la répartition de leur porosité intermédiaire en fonction du diamètre des pores présente le même aspect.

fig. IV.9 - Répartition de la porosité intermédiaire en fonction du diamètre des pores



- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-:-:-:-

1. M. FRANÇOIS, Y. GRILLET, P. REBAUDIERES et H. GUERIN : Bull. Soc. Chim. 1964, 371.

2. P. REBAUDIERES et H. GUERIN : C.R. Acad. Sci., Paris 1964, 258, 2341.

3. M. FRANÇOIS : Contribution à l'étude de la réactivité des charbons de bois. Etude des modifications texturales résultant de divers traitements thermiques. Thèse Doc. d'Université, ORSAY 1971.

4. H. GUERIN, T. SIEMIENIEWSKA, Y. GRILLET et M. FRANÇOIS : Carbon 1970, 8 , 727.

- CHAPITRE V -

Influence d'une préoxydation sur la texture poreuse

Plan du chapitre

1. Les préoxydations.

    1.1. Généralités et définition.

    1.2. Mode opératoire.

2. Modifications texturales en fonction de divers taux de préoxydation pour une même température de traitement : 1000°C.

    2.1. Généralités.

    2.2. Influence du dégazage.

    2.3. Résultats.

3. Modifications texturales en fonction de diverses H.T.T. pour un même taux de préoxydation.

    3.1. Comparaison avec la texture des produits non préoxydés.

    3.2. Comparaison avec les charbons de bois.

    3.3. Adsorption de SO_2.

4. Conclusions.

1. LES PREOXYDATIONS.

1.1. Généralités et définition

Comme nous l'avons vu au chapitre III, les traitements thermiques à 700, 800, 900 et 1000°C ont pour effet de diminuer progressivement la capacité totale d'adsorption jusqu'à un blocage plus ou moins total de la porosité à 1000°C. Or cet effet va à l'encontre du but recherché, l'obtention d'une capacité d'adsorption importante vis-à-vis d'adsorbats tels que N_2, CO_2 et SO_2 en vue d'applications pratiques des anthracites judicieusement transformés en sorbants destinés à la lutte contre les nuisances, notamment SO_2.

Nous avons alors pensé que si on soumettait les échantillons à une préoxydation par l'oxygène, c'est-à-dire à une activation préalable par ce gaz, la texture serait ainsi modifiée, ce qui éviterait tout blocage lors des traitements thermiques ultérieurs nécessaires par la nature même des anthracites. L'attribution du terme "préoxydation" provient du fait que l'activation est réalisée avant tout autre traitement.

L'influence d'une telle préoxydation ayant été étudiée sur des charbons de bois (1), nous pourrons établir une comparaison entre le comportement des charbons de bois et celui de l'anthracite de La Mure, notamment en ce qui concerne les modifications texturales en fonction de diverses températures de traitement pour un même taux de préoxydation.

1.2. Mode opératoire.

La préoxydation consiste à gazéifier sous courant d'oxygène sec l'échantillon initial par la méthode gazométrique jusqu'à un certain degré d'avancement de la réaction, ou taux de préoxydation U_{CO+CO_2}.

Le mode opératoire est le suivant : 200 mg de produit sont portés sous courant d'azote pur (R) à la température de 400°C (fixée après des essais d'autoinflammation), température à laquelle ils sont gazéifiés par de l'oxygène sec jusqu'au taux d'usure désiré. Après refroidissement sous atmosphère inerte, l'échantillon est soumis à une détermination de texture poreuse avant de subir le traitement thermique.

2. MODIFICATIONS TEXTURALES EN FONCTION DE DIVERS TAUX DE PREOXYDATION POUR UNE MEME TEMPERATURE DE TRAITEMENT : 1000°C.

2.1. Généralités.

Suivant le mode opératoire décrit précédemment, nous avons gazéifié par l'oxygène l'anthracite de La Mure à divers taux d'usure $U_{CO + CO_2}$, 5, 13, 22 et 78%. Ces quatre échantillons ainsi préoxydés sont portés à 500°C en montée libre, puis progressivement à 1000°C suivant une loi de chauffe de $150°h^{-1}$, dans une thermobalance étanche ADAMEL, type 59, modèle n° 2. La température stabilisée à 1000°C est maintenue 1 h.

Nous avons ainsi à notre disposition quatre échantillons préoxydés à divers taux d'usure puis pyrolysés à 1000°C.

2.2. Influence du dégazage.

Avant d'entreprendre toute mesure d'adsorption, il convient de rendre la surface entièrement accessible à l'adsorbat. Or, les échantillons, entre leur préparation et l'adsorption, peuvent se trouver en contact avec des agents extérieurs. Aussi faut-il envisager un dégazage afin d'éliminer l'éventuelle action de ceux-ci.

DALLAVALLE et Coll. (2) ont proposé une équation empirique, applicable entre 100 et 400°C, qui relie la température de dégazage et le temps nécessaire pour obtenir des mesures reproductibles mais la texture de certains échantillons commence à se modifier à des températures relativement basses et il est fréquent de ne pouvoir chauffer au-delà de 150°C sans risquer de perturber la surface à mesurer.

Quant à RAMSEY (3), il dégazait un anthracite à 150°C pendant 24 h et H. MARSH et T. SIEMIENIEWSKA (4) 2 h à 250°C.

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier l'influence de la température de dégazage en réalisant les mesures d'adsorption après dégazage de 2 h.30 à 135°C et 2 h.30 à 500°C.

En effet, l'humidité s'élimine à une température inférieure à 135°C. Par contre, à 500°C, sous vide, le produit sera exempt non seulement de son humidité mais aussi des oxydes de surface qui pourraient éventuellement se former entre le moment de la pyrolyse et l'introduction de l'échantillon dans l'appareil B.E.T.

Signalons que jusqu'alors, nous nous étions contentés d'un dégazage à 500°C, identique à celui réalisé lors des essais sur d'autres produits. Mais, dans le cas présent où nous étudions l'influence d'une préoxydation dont l'action sur les anthracites n'a pas encore été observée, il nous est apparu nécessaire de considérer l'influence des conditions de dégazage avant toute détermination de texture.

Cette étude a été limitée aux deux échantillons préoxydés jusqu'à 5 et 22 % d'usure.

Nous avons rassemblé d'une part dans le tableau V.1 les valeurs des surfaces accessibles à l'azote à 77 K et de celles accessibles à l'anhydride carbonique à 273 et 293 K, d'autre part, dans le tableau V.2 les surfaces et volumes correspondant aux trois catégories de pores, les ultramicropores, micropores et pores de transition.

Tableau V.1.

	La Mure préoxydé → 5 % d'usure puis pyrolysé		La Mure préoxydé → 22 % d'usure puis pyrolysé	
	dégazage à 135°C	dégazage à 500°C	dégazage à 135°C	dégazage à 500°C
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à N_2 à 77 K	6,8	76,7	124	180
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 273 K	143,3	141	*	468
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 293 K	137,5	137	153	439

* Notons l'impossibilité d'interpréter l'isotherme d'adsorption d'anhydride carbonique à 273 K, les valeurs du volume adsorbé étant trop faibles jusqu'à une pression de 500 mm Hg pour être déterminées.

Tableau V.2.

Surfaces et Volumes ($m^2 g^{-1}$) ($cm^3 g^{-1}$) correspondant aux pores de rayon		La Mure préoxydé → 5 % d'usure		La Mure préoxydé → 22 % d'usure	
		dégazage à 135°C	dégazage à 500°C	dégazage à 135°C	dégazage à 500°C
$r < 4$ Å	S	130,7	60,3	29	259
	V	0,048(80%)	0,024(38%)	0,013(13%)	0,101(48%)
4 Å $< r <$ 15 Å	S	(*)	58,8	95	164
	V	(*)	0,028(44,4%)	0,039(38%)	0,063(30%)
15 Å $< r <$ 500 Å	S	8,3	7,9	29	16
	V	0,012(20%)	0,011(17,4%)	0,050(49%)	0,045(22%)
V total adsorbé		0,060	0,063	0,102	0,200

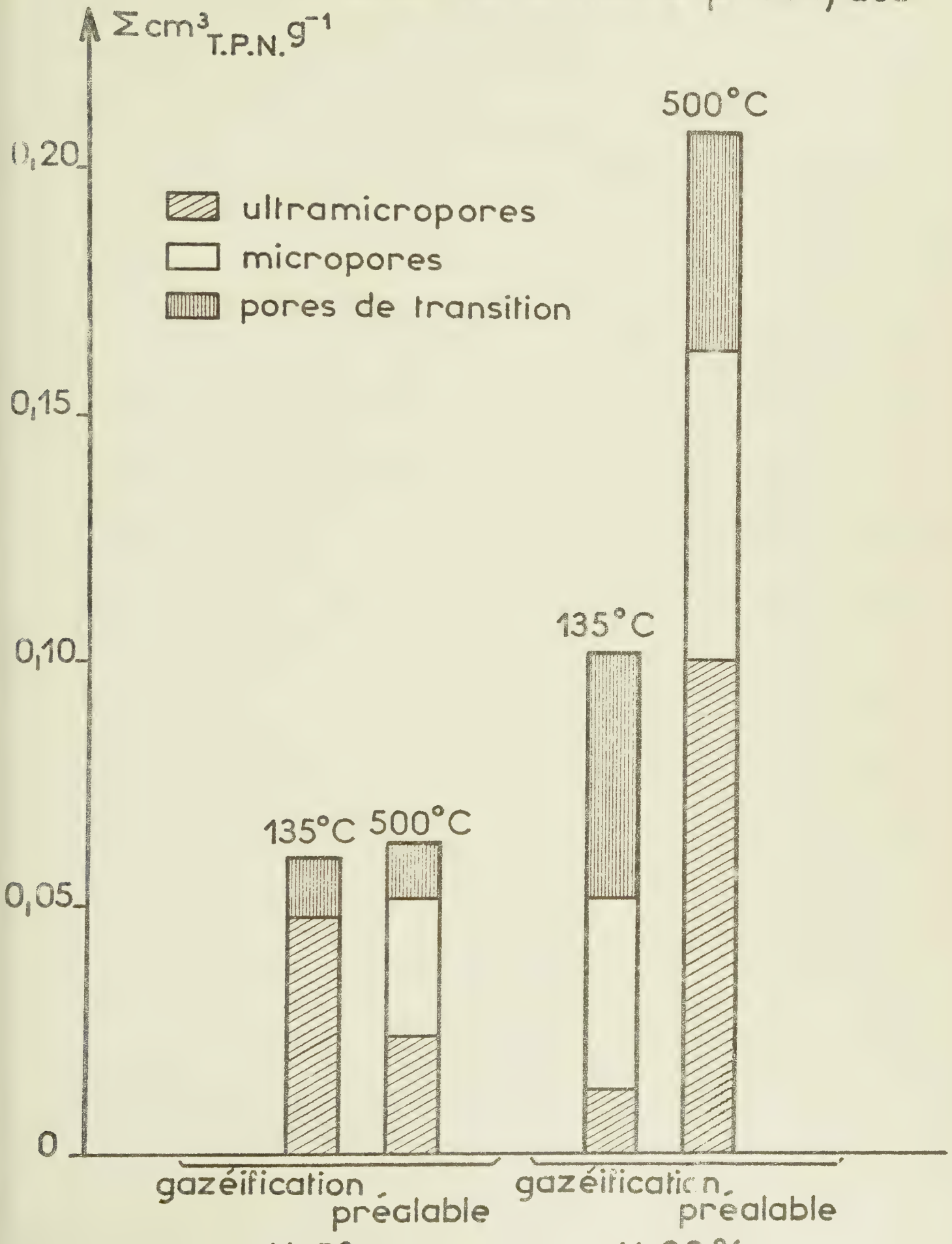
(*) Notons que pour l'anthracite de La Mure préoxydé à 5 % d'usure, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'une microporosité lors des déterminations de texture après dégazage à 135°C.

Il nous parait toutefois plus significatif de présenter ces résultats sous la forme d'histogramme en considérant les volumes adsorbés correspondant à chaque catégorie de pores (fig. V.1).

Nous constatons que la température de dégazage agit différemment sur les échantillons préoxydés à 5 % et à 22 % d'usure.

. Pour l'échantillon préoxydé à 5 % d'usure, on note après dégazage à 135°C, une porosité constituée essentiellement d'ultramicropores et d'un faible pourcentage de pores intermédiaires (20 % du volume total adsorbé); il n'existe pratiquement pas de micropores. Quand on élève la température de dégazage, on constate que les surfaces accessibles à l'anhydride carbonique gardent les mêmes valeurs (voir tableau V.1)aussi bien à 273 qu'à 293 K.

fig. V.1 - Influence de la température de dégazage sur la texture poreuse de deux échantillons préoxydés



De plus, les valeurs respectives du volume total adsorbé sont identiques; il y a donc eu modification de la répartition des pores, les valeurs des surfaces accessibles à l'azote à 77 K étant respectivement égales à 6,8 et 76,7 $m^2 g^{-1}$ après dégazage à 135 et 500°C.

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus sur un coke de saccharose préparé à 500°C (voir tableau V.3).

Tableau V.3.

	C.S. 500 dégazage à 150°C	C.S. 500 dégazage à 440°C
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à N_2 à 77 K	43	137
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 273 K	425	425
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 293 K	512	512
V total adsorbé ($cm^3 g^{-1}$) ΣV correspondant à chaque catégorie de pores	0,206	0,215

Nous constatons que, de même que pour l'anthracite de La Mure préoxydé à 5 %, pyrolysé puis dégazé à deux températures différentes, d'une part les surfaces accessibles à N_2 augmentent pour un dégazage à température plus élevée, celles accessibles à CO_2 à 273 K et 293 K restant constantes, d'autre part, les valeurs du volume total adsorbé sont inchangées.

Il faut pourtant noter que les aires des surfaces sont beaucoup plus élevées dans le cas du coke de saccharose préparé à 500°C.

L'ultramicroporosité de l'anthracite étant accessible après dégazage à faible température et le volume total adsorbé demeurant constant quelle que soit la température de dégazage, on peut supposer qu'il y a peu d'oxydes de surface fixés sur l'échantillon préoxydé à 5 % d'usure.

Le dégazage à 500°C a donc eu pour résultat d'altérer la distribution des pores sans pour autant modifier le volume total adsorbé. La modification de la répartition poreuse a lieu principalement au niveau des ultramicropores, le pourcentage des pores de transition variant très peu puisqu'il passe de 20 à 17,4 % du volume total adsorbé.

. Pour l'échantillon préoxydé à 22 %, non seulement la répartition poreuse se trouve modifiée mais le volume total adsorbé varie du simple au double (fig. V.1 et tableau V.2.).

L'élévation de la température de dégazage aurait donc pour effet, par suite du départ des oxydes de surface, de rendre accessible l'ultramicroporosité qui l'était très peu après dégazage à 135°C.

Il semble donc que la fixation des oxydes de surface soit favorisée à partir d'un certain taux de préoxydation, d'où la nécessité, avant toute étude de texture, de dégazer à une température suffisamment élevée afin de s'assurer de l'élimination de ces oxydes de surface. Aussi effectuerons-nous les mesures d'adsorption sur des échantillons préalablement dégazés à 500°C.

2.3. Résultats.

Ils concernent l'évolution de la texture en fonction des taux de préoxydation pour une même température de traitement à 1000°C.

Nous avons rassemblé dans le tableau V.4 les valeurs des surfaces respectivement accessibles à l'azote à 77 K, à l'anhydride carbonique à 273 et 293 K et, dans le tableau V.5 les surfaces et volumes correspondant aux trois catégories de pores.

Tableau V.4.

Echantillons / Résultats de l'adsorption	Echantillon préoxydé → 5% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 13% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 22% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 78% puis pyrolysé
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à N_2 à 77 K	76,7	129	180	435
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 273 K	141	274	468	655
$S(m^2 g^{-1})$ accessible à CO_2 à 293 K	137	228	439	638

Tableau V.5.

S et V $(m^2 g^{-1})(cm^3 g^{-1})$ correspondant aux pores de rayon :		Echantillon préoxydé → 5% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 13% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 22% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 78% puis pyrolysé
$r < 4$ Å	S	60,3	99	259	203
	V	0,024(38%)	0,041(34,7%)	0,101(48%)	0,086(18%)
4 Å $< r <$ 15 Å	S	68,8	116,4	164	206,5
	V	0,028(44,4%)	0,048(40,7%)	0,063(30%)	0,091(18%)
15 Å $< r <$ 500 Å	S	7,9	12,6	16	228,5
	V	0,011(17,4%)	0,029(24,6%)	0,045(22%)	0,316(64%)
V total adsorbé $(cm^3 g^{-1})$		0,063	0,18	0,209	0,493

Ces résultats sont également présentés sous la forme d'histogrammes (fig. V.2), en considérant les volumes adsorbés correspondant à chaque catégorie de pores. Nous constatons que le volume total adsorbé augmente au fur et à mesure de la préoxydation. Si nous considérons ce qui se passe au niveau de la répartition poreuse, jusqu'à 22 % d'usure l'accessibilité aux trois catégories de pores devient de plus en plus grande, les pores intermédiaires constituent toutefois un pourcentage relativement faible de la porosité (de l'ordre de 20 %) ; pour une usure de 78 %, la répartition se trouve totalement modifiée, la structure poreuse étant principalement constituée de pores intermédiaires; l'ultramicroporosité et la microporosité représentent en effet chacune 18 % de la porosité totale alors que la porosité intermédiaire atteint 64 %.

Etant donné l'importance de la porosité intermédiaire dans ce dernier cas, nous avons représenté sur la figure V.3, la répartition des pores correspondants en fonction de leur diamètre et, à titre de comparaison, celle relative à la porosité intermédiaire du produit préoxydé à 22 % d'usure. Si, pour ce dernier, les pores ont principalement des diamètres compris entre 106 et 160 Å et supérieurs à 260 Å, par contre, pour l'échantillon préoxydé à 78 % d'usure, la porosité intermédiaire est principalement constituée de pores de diamètre inférieur à 106 Å.

Dans le tableau V.6 nous avons porté les valeurs du paramètre de texture D de Dubinin qui, pour un produit de nature donnée, est d'autant plus grand que les micropores sont plus larges.

Tableau V.6.

	Echantillon préoxydé → 5% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 13% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 22% puis pyrolysé	Echantillon préoxydé → 78% puis pyrolysé
D	6.10^{-2}	9.10^{-2}	13.10^{-2}	14.10^{-2}

Nous constatons un élargissement de la microporosité en fonction de l'accroissement du taux de préoxydation.

fig. V.2 - Texture poreuse d'échantillons préoxydés à divers taux d'usure

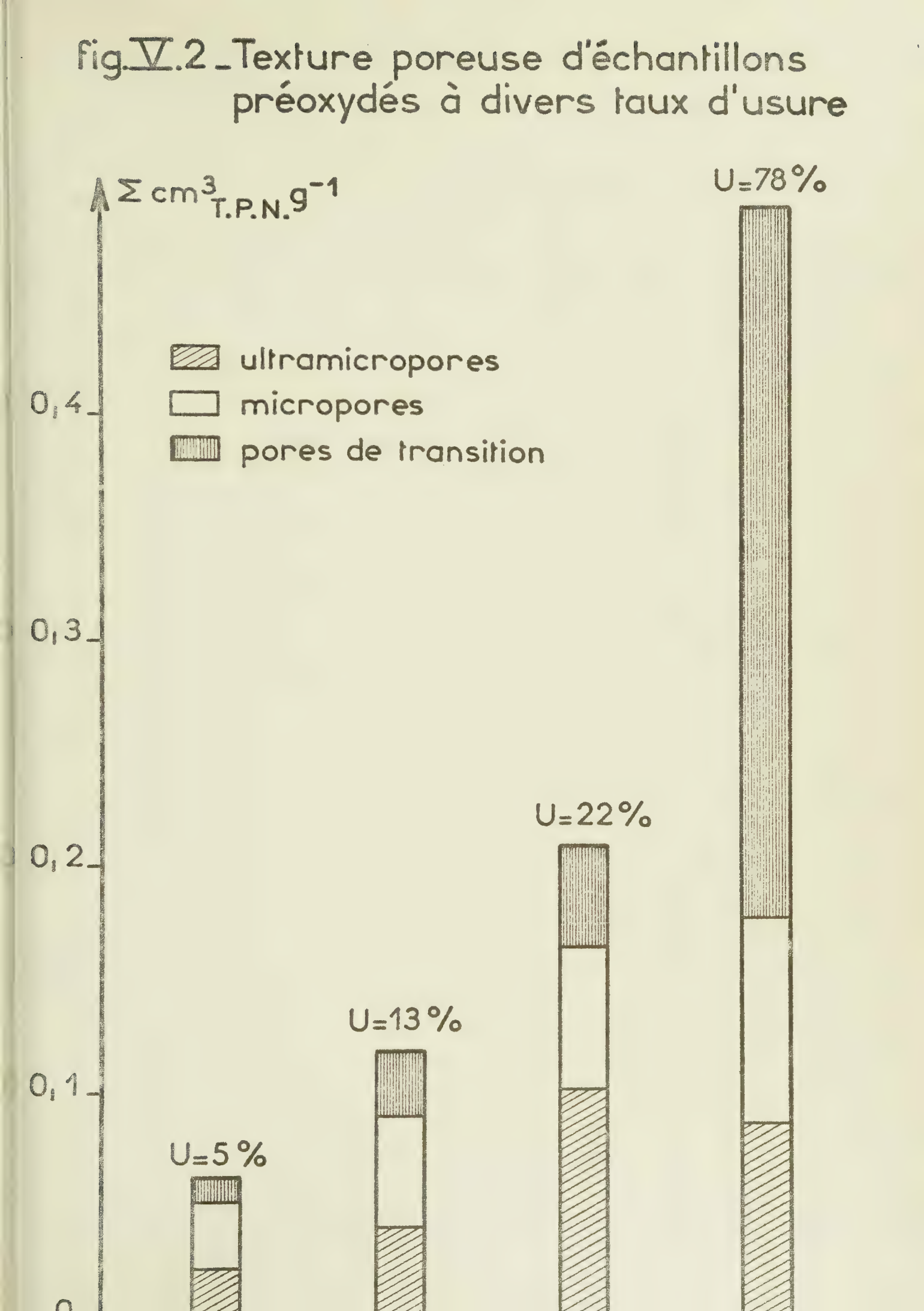
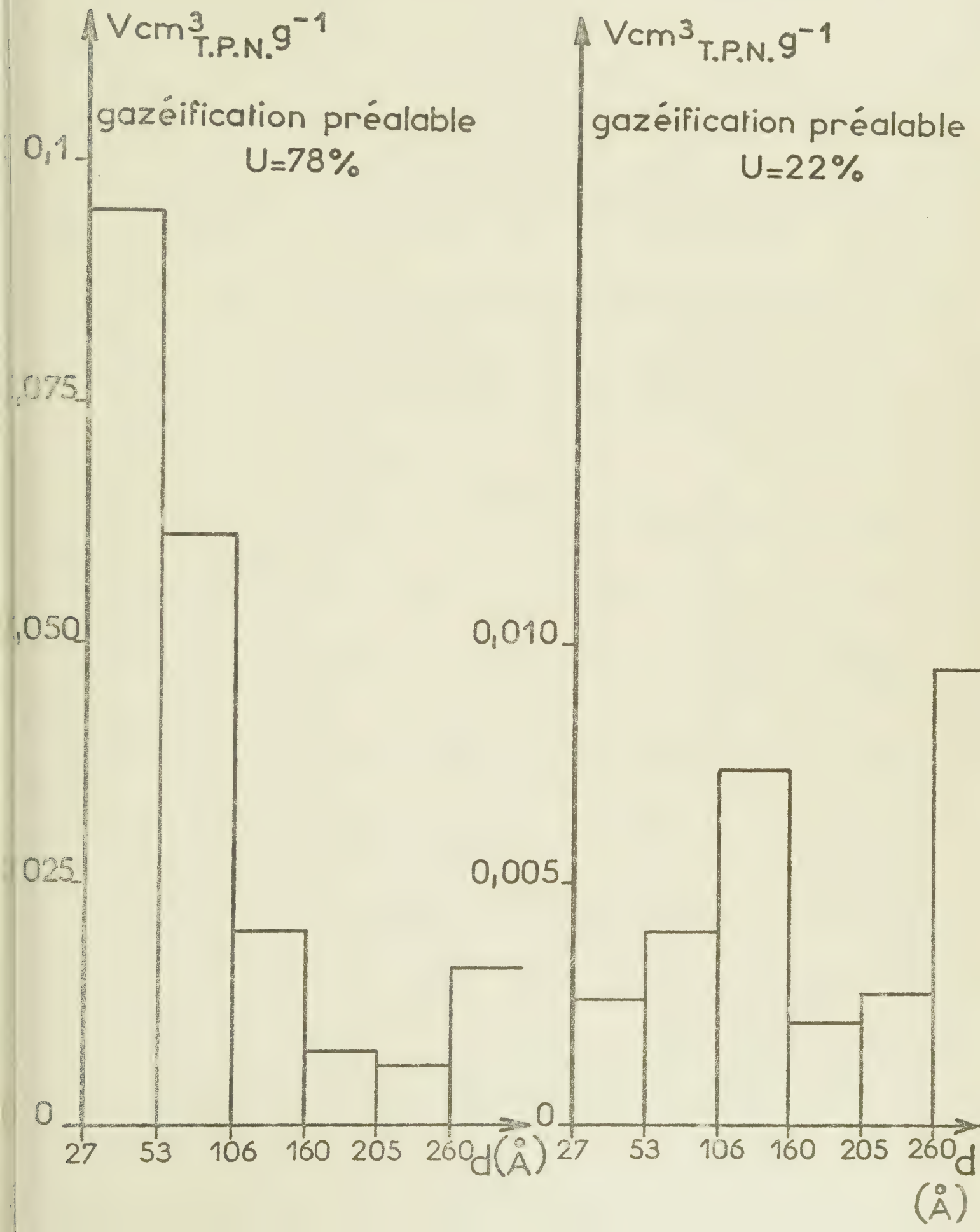


fig. V.3 - Répartition de la porosité intermédiaire en fonction du diamètre des pores



3. Modifications texturales en fonction de diverses H.T.T. pour un même taux de préoxydation.

Afin d'étudier les modifications texturales après préoxydation, en fonction de diverses températures de traitement ultérieur, 700,800, 900, 1000 et 1200°C, nous avons préalablement gazéifié l'échantillon à 400°C par de l'oxygène jusqu'à U_{CO+CO_2} = 20 %. Chaque échantillon ainsi préoxydé est chauffé à 700,800,900, 1000 et 1200°C puis soumis à des déterminations de texture poreuse par adsorption de N_2 à 77 K, de CO_2 à 273 et 293 K.

3.1. Comparaison avec la texture des produits non préoxydés.

Si nous nous reportons aux résultats exprimés au chapitre III et rappelés dans le tableau V.7 nous constatons un blocage de la porosité en fonction de la température de traitement, blocage qui devient pratiquement total à partir de 1000°C.

Tableau V.7.

S (m^2g^{-1}) / V(cm^3g^{-1}) correspondant aux pores de rayon \ Echantillons traités directement		700°C	800°C	900°C
$r < 4$ Å	S	291,5	42,3	
	V	0,109 (93%)	0,016 (77%)	
4 Å $< r <$ 15 Å	S	6	4,6	5,45
	V	0,0024 (2 %)	0,0018 (9%)	0,0022(30,5%)
15 Å $< r <$ 500 Å	S	2,5	1,2	3,45
	V	0,0057 (5%)	0,003 (4%)	0,0050 (69,5%)
V total adsorbé Σ (cm^3g^{-1})		0,117	0,0208	0,0072

Seuls les résultats relatifs aux produits portés directement à 700, 800, 900, sont portés dans le tableau V.7 puisqu'à 1000°C, la texture devient inaccessible.

Nous constatons alors :

. que la capacité totale d'adsorption subit une chute brutale quand on passe de l'échantillon traité à 700°C à l'échantillon traité à 800°C, puis diminue progressivement jusqu'à 1000°C.

. que l'ultramicroporosité, prédominante pour les échantillons traités à 700 et 800°C devient inexistante à partir du produit traité à 900°C.

. que le pourcentage de micropores augmente de 700 à 900°C.

. que la porosité intermédiaire faible à 700 et 800°C représente 69,5 % de la texture pour l'anthracite traité à 900°C.

Dans le tableau V.8,nous avons rassemblé les résultats relatifs aux produits préoxydés et traités à diverses H.T.T.

Tableau V.8.

S (m^2g^{-1}) / V (cm^3g^{-1}) correspondant aux pores de rayon — Echantillons préoxydés puis traités à		700°C	800°C	900°C	1000°C	1200°C
$r < 4$ Å	S	59	59	60	264,5	
	V	0,029(12%)	0,029(16,3%)	0,027(19,3%)	0,101(66%)	
4 Å $< r <$ 15 Å	S	288	314	174	79	
	V	0,190(78,2%)	0,124(69,6%)	0,086(61,4%)	0,032(20,9%)	
15 Å $< r <$ 500 Å	S	18	18	15	13,5	15,8
	V	0,024(9,8%)	0,025(24,1%)	0,027(19,3%)	0,020(13,1%)	0,024(100%)
V total adsorbé Σ (cm^3g^{-1})		0,243	0,178	0,140	0,153	0,024

L'examen de ce tableau suggère plusieurs remarques :

. Ces échantillons ont une capacité d'adsorption des ultramicropores identique ainsi qu'une capacité d'adsorption des pores intermédiaires du même ordre de grandeur. Ce qui distingue ces produits, c'est une diminution régulière de la microporosité qui explique la baisse progressive de la capacité totale d'adsorption, de l'échantillon 700 à l'échantillon 900.

. Le produit traité à 1000 a une porosité intermédiaire sensiblement du même ordre de grandeur que celle des trois autres échantillons ; par contre, la microporosité devient fortement inaccessible et contrairement à ce qui se passait pour les échantillons précédents, à savoir la stabilité de l'ultramicroporosité, nous observons une ouverture importante de l'ultramicroporosité puisque le volume des gaz adsorbés atteint 66% du volume total. Cette accessibilité aux ultramicropores ne provoque pourtant qu'une légère augmentation du volume total des gaz adsorbés car elle se trouve pratiquement compensée par l'inaccessibilité croissante de la microporosité.

. L'échantillon préoxydé puis traité à 1200°C a une microporosité et une ultramicroporosité qui deviennent inaccessibles, la texture étant constituée exclusivement de pores intermédiaires dont la capacité d'adsorption reste comparable à celles des échantillons précédents.

Afin de mieux comparer ces résultats concernant les échantillons préoxydés puis traités à différentes HTT à ceux relatifs aux produits traités directement à 700,800, 900 et 1000°C sans préoxydation préalable, nous les avons représentés sous forme d'histogramme en portant sur la figure V.4 les volumes adsorbés correspondant à chaque catégorie de pores.

Nous voyons ainsi combien l'action d'un traitement thermique sur le blocage de la porosité d'un échantillon est considérablement modifiéepar une oxydation préalable à ce traitement.

Etant donné la stabilité de la porosité intermédiaire de chaque produit préoxydé, avant tout traitement thermique, nous avons examiné s'il se produisait une évolution au fur et à mesure de l'élévation de température, dans la répartition des pores intermédiaires en fonction de leur diamètre (Fig. V.5). Nous constatons que dans tous les cas, la porosité de transition est principalement constituée de pores de diamètres compris entre 27 et 106 Å .

fig. V.4 - Evolution de la texture poreuse d'un anthracite préoxydé ou non préalablement au traitement thermique

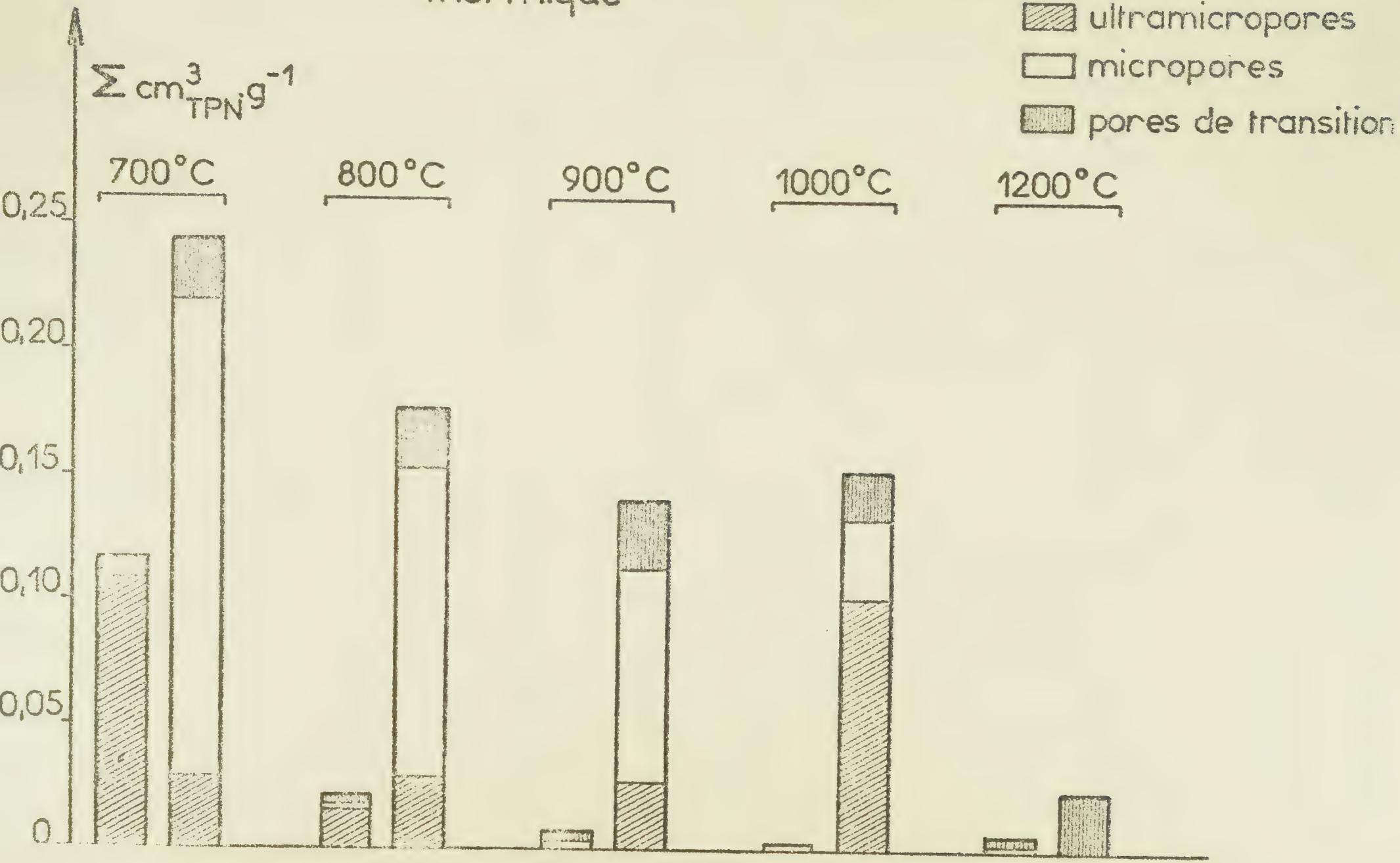
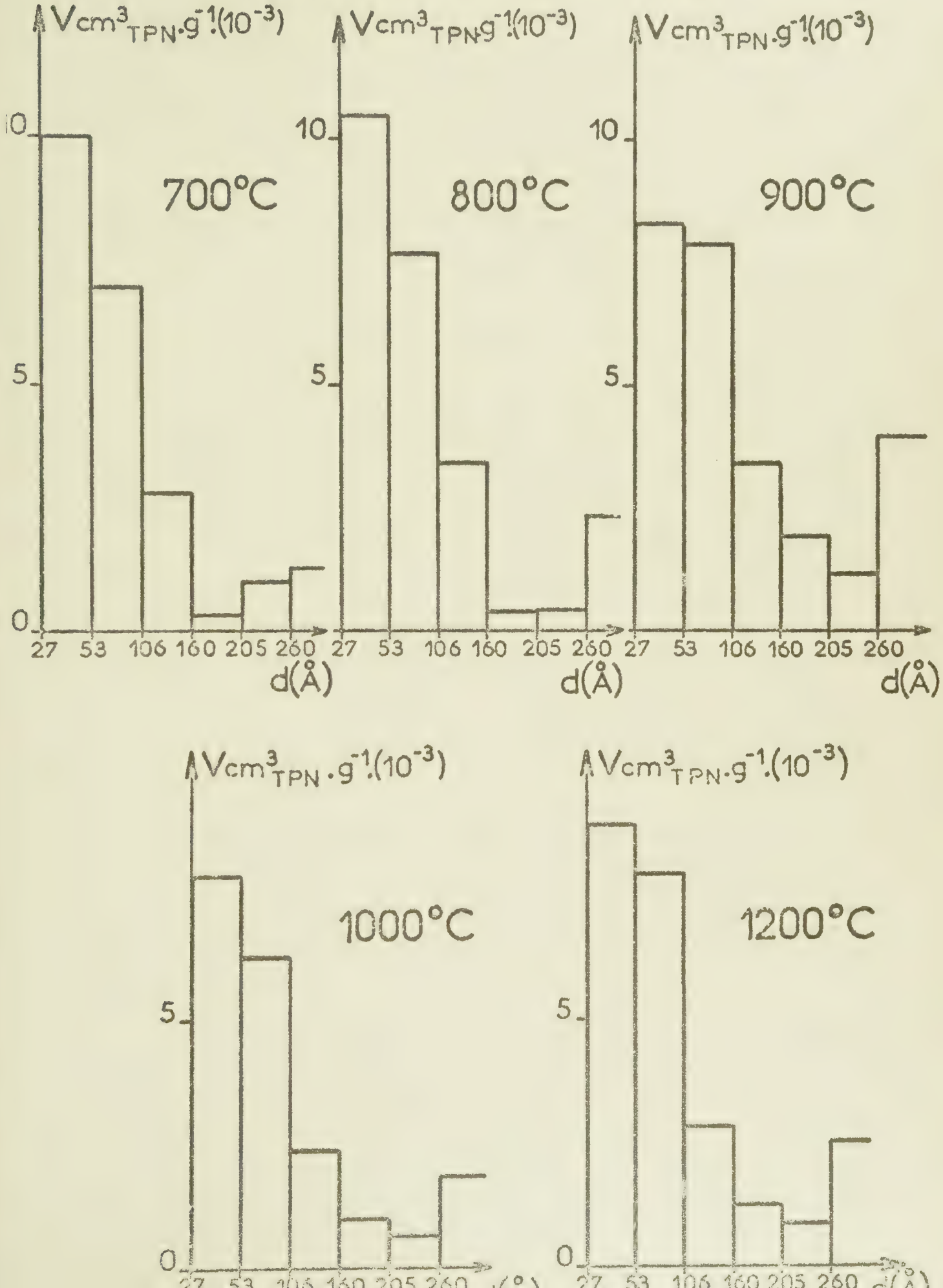


Fig. V.5 - Evolution de la répartition des pores intermédiaires



Les volumes correspondant aux pores de diamètres compris entre 106 et 160 Å restent sensiblement identiques. Par contre, nous observons un changement notable de la répartition pour des pores de diamètres supérieurs à 160 Å.

Dans le tableau V.9, nous avons indiqué les paramètres de texture pour les deux catégories de produits : les produits traités directement à 700, 800, 900, 1000°C et ceux ayant subi une préoxydation avant tout traitement thermique.

Tableau V.9.

Paramètres de texture \ Préoxydation en % — HTT	0	20	0	20	0	20	0	20	20
	700		800		900		1000		1200
Vm	0,003	0,108	0,002	0,118	0,0031	0,083		0,03	0,013
Wo à 273 K	0,109	0,138	0,018	0,157	0,008	0,157		0,134	
Wo à 293 K	0,112	0,137	0,018	0,147	0,0106	0,110		0,134	
$D(10^{-2})$	13,2	7	7,6	9,5		12,6		10	
n	2	1,5	1,8	1,5	3	1,5		2	3,2

3.2. Comparaison avec des charbons de bois de diverses essences.

Les résultats concernant les charbons de bois (1) avaient déjà montré que l'action d'un traitement thermique sur le blocage de la porosité d'un échantillon était considérablement modifiée suivant que ce charbon avait ou non été préoxydé préalablement à ce traitement.

Afin d'établir une comparaison avec l'anthracite de La Mure, nous étudierons successivement le comportement de la capacité totale d'adsorption, de l'ultramicroporosité, de la microporosité et de la porosité intermédiaire en fonction de la température de traitement après préoxydation, de deux charbons de bois: le C.B. Pin Sylvestre et le C.B. Azobé, provenant de la carbonisation d'une essence européenne et d'une essence tropicale et de l'anthracite de La Mure en précisant toutefois que seules les HTT 700 et 900 sont communes aux deux types de charbons ;

en effet, les charbons de bois ont été traités à 600°C mais non l'anthracite de La Mure qui, par contre, a fait l'objet d'une étude à 800°C.

. Capacité totale d'adsorption

Nous avons porté dans le tableau V.10 les valeurs du volume total adsorbé des échantillons préoxydés puis soumis aux divers traitements thermiques.

Tableau V.10.

	HTT	600	700	800	900	1050
Volume total adsorbé ($cm^3 g^{-1}$)	C.B.Pin Sylvestre	0,292	0,277		0,251	0,205
	C.B. Azobé	0,310	0,289		0,299	0,269
	Anthracite de La Mure		0,243	0,178	0,140	0,153*

* Notons que l'anthracite de La Mure n'a pas été traité à 1050°C mais à 1000°C.

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

. la capacité totale d'adsorption est plus faible dans le cas de l'anthracite de La Mure.

. Si l'on étudie l'évolution de la capacité totale d'adsorption lorsque le traitement est poursuivi à plus haute température, on constate une faible diminution du volume total adsorbé dont les valeurs correspondant aux HTT extrêmes sont 0,292 et 0,205 pour le C.B. Pin Sylvestre, 0,310 et 0,269 pour le C.B. Azobé, 0,243 et 0,153 pour l'anthracite de La Mure.

Signalons toutefois que cette diminution de la capacité totale d'adsorption ne se produit pas de manière régulière en fonction de la HTT mais avec des augmentations de volume total à certaine HTT. C'est ainsi que pour le C.B. Azobé, on note une augmentation de la capacité totale pour la HTT 900. Quant à l'anthracite de La Mure, il voit sa capacité totale d'adsorption diminuer régulièrement de 700 à 900°C pour légèrement augmenter à la HTT 1000°C.

Nous avons indiqué dans le tableau V.11 la position de la capacité totale d'adsorption maximale en fonction de la température de traitement, pour les deux types de produits : charbons de bois et anthracite, d'une part traités directement aux diverses HTT, d'autre part préoxydés avant tout traitement.

Tableau V.11.

	600	700	800	900	1050
C.B.Pin Sylvestre H.T.T.		+			
préoxydé et H.T.T.	+				
C.B.Azobé H.T.T.	+				
préoxydé et H.T.T.	+				
Anthracite H.T.T.		+			
préoxydé et H.T.T.		+			

. Ultramicroporosité.

Les essais effectués sur les charbons de bois ont montré que la préoxydation conduit à la disparition de l'ultramicroporosité, en éliminant ainsi les étranglements présentés par les pores.

Au niveau des anthracites (fig. V.4), il semble que la préoxydation n'ait de l'influence sur l'ultramicroporosité que pour le produit traité à 700 en éliminant seulement en partie les étranglements présentés par les pores. A 900°C, il se produit le phénomène inverse : le développement de l'accessibilité aux ultramicropores qui devient maximum pour la température de 1000°C.

. Microporosité.

Dans le cas des charbons de bois soumis directement aux traitements thermiques, le volume des micropores croît entre 600 et 700°C avant de diminuer régulièrement lorsque la température de traitement augmente. Si ce même traitement est précédé d'une oxydation, le volume microporeux est maximal dès 600°C pour décroître ensuite lentement, ce qui prouve qu'une partie de la porosité initialement fermée a été rendue accessible à l'oxygène.

Nous avons constaté un phénomène tout à fait analogue dans le cas de l'anthracite après préoxydation.

Dans le tableau V.12, afin de compléter la comparaison de l'évolution texturale des charbons de bois et de l'anthracite sous l'influence d'une préoxydation, nous avons porté les valeurs des volumes des micropores des échantillons préoxydés puis traités thermiquement.

Tableau V.12.

Volume des micropores ($cm^3 g^{-1}$)	H.T.T.	600	700	800	900	1050
	C.B. Pin Sylvestre	0,238	0,204		0,183	0,107
	C.B. Azobé	0,239	0,222		0,193	0,122
	Anthracite de La Mure		0,190	0,124	0,086	0,032

Rappelons que l'étude de la texture du produit traité directement à 700, 800, 900 et 1000°C n'avait pu mettre en évidence l'existence de microporosité (fig. V.4) dans le cas de l'anthracite de La Mure.

Par contre, après préoxydation, l'examen du tableau montre que, comme dans le cas des charbons de bois, le volume microporeux de l'anthracite est maximal pour la plus faible H.T.T. et décroît ensuite lentement jusqu'à 1000°C.

Il faut également signaler une microporosité plus faible dans le cas de l'anthracite de La Mure.

Nous avons indiqué dans le tableau V.13 la position de la capacité d'adsorption maximale des micropores en fonction de la température de traitement, pour les deux types de produits.

Tableau V.13.

	600	700	800	900	1050
C.B.Pin Sylvestre H.T.T.		+			
préoxydé et H.T.T.	+				
C.B.Azobé H.T.T.	+				
préoxydé et H.T.T.	+				
Antracite H.T.T.		+			
préoxydé et H.T.T.		+			

. Porosité intermédiaire

M. DELEPINE avait montré que pour les charbons de bois, le volume des pores de rayon compris entre 15 et 500 Å croît lorsque les charbons de bois sont préoxydés avant tout traitement thermique par rapport au volume des pores intermédiaires des produits traités directement sans préoxydation. Nous constatons un phénomène analogue dans le cas des anthracites (Fig. V.4).

Nous avons porté dans le tableau V.14 les valeurs du volume des pores intermédiaires des échantillons ayant subi une préoxydation avant tout traitement thermique.

Tableau V.14.

	H.T.T.	600	700	800	900	1050
Volume des pores intermédiaires ($cm^3 g^{-1}$)	C.B.Pin Sylvestre	0,054	0,073		0,042	0,082
	C.B. Azobé	0,071	0,067		0,083	0,069
	Anthracite de La Mure		0,024	0,025	0,027	0,020

Dans le tableau V.15, nous avons représenté la position de la capacité d'adsorption maximale des pores intermédiaires en fonction de la température de traitement.

Tableau V.15.

	600	700	800	900	1050
C.B.Pin Sylvestre H.T.T. préoxydé et H.T.T.				+ →	+
C.B.Azobé H.T.T. préoxydé et H.T.T.		+ →		+	
Anthracite H.T.T. préoxydé et H.T.T.		+ →		+	

On remarque aussi bien pour les charbons de bois que pour l'anthracite, que la température pour laquelle la capacité d'adsorption de la porosité intermédiaire est maximale, croît pour les échantillons préoxydés, ce qui indiquerait que le blocage thermique intéresse aussi les pores intermédiaires.

Remarque :

Une préoxydation de l'anthracite du Donetz, réalisée à la température de 400°C jusqu'à un taux de 6,3 % d'usure, suivie d'un traitement thermique à 1000°C, sous un vide de 10^{-6}mm Hg, a donné un produit dont la texture poreuse est essentiellement constituée d'ultramicropores, ce qui permet d'assimiler l'échantillon ainsi obtenu à un tamis moléculaire 4 Å (5).

3.3. Adsorption de dioxyde de soufre

Les résultats obtenus concernant l'adsorption de SO_2 avaient notamment mis en évidence, seulement pour l'anthracite de La Mure carbonisé à 700°C, des pores accessibles à ce gaz, mais si étroits qu'on pouvait considérer que les valeurs de q_{st} n'étaient qu'apparentes ; il convenait alors de voir si une gazéification préalable par l'oxygène pouvait conduire au développement d'une porosité susceptible de retenir préférentiellement cet adsorbat.

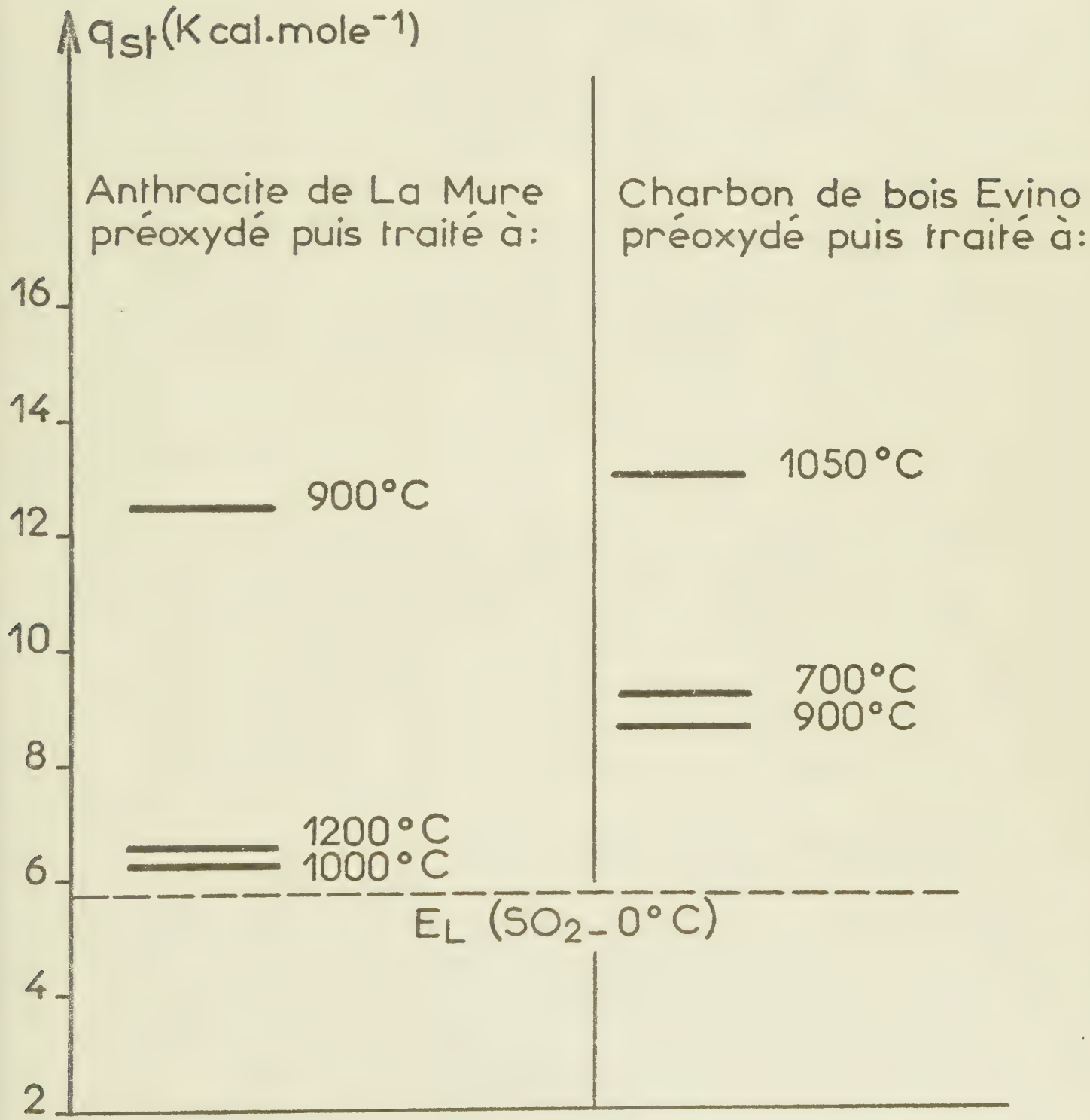
Les mesures d'adsorption sont effectuées à 273 et 293 K par volumétrie en statique (6). Le volume de la monocouche Vm est calculé par la méthode B.E.T. (7) et la chaleur isostérique q_{st} par application de la formule intégrale de CLAUSIUS-CLAPEYRON (8).

Les adsorptions sont réalisées sur les produits préalablement gazéifiés à un même taux d'usure suivant les conditions décrites précédemment puis portés aux températures suivantes : 700, 800, 900, 1000 et 1200°C.

Les résultats n'ont révélé une porosité accessible au SO_2, à 0° et 20°C, que pour les échantillons préoxydés puis traités à 900, 1000 et 1200°C. Ceux-ci ont alors permis d'établir des isothermes d'adsorption qui s'apparentent au type I de la classification de BRUNAUER (7), ce qui correspond à des adsorbants caractérisés par des pores de rayons inférieurs à 25 Å. Ceci est en accord avec le fait que le dioxyde de soufre s'adsorbe préférentiellement sur les pores de rayons compris entre 10 et 30 Å (8).

Nous avons déterminé les variations de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} et représenté sur la figure V.6 les valeurs de q_{st} correspondant à un taux de recouvrement $\theta = \frac{V}{Vm}$ voisin de 1 pour des adsorbants constitués par l'anthracite de La Mure préoxydé puis traité à diverses H.T.T. 900, 1000 et 1200.On a indiqué, à titre de comparaison, les valeurs de q_{st} du charbon de bois Evino préoxydé puis traité à 700, 900 et 1050°C.

fig. V.6 – Valeurs de q_{st} déterminées pour θ voisin de 1



On constate notamment que pour ce charbon de bois (1), les valeurs des chaleurs isostériques sont plus faibles pour les HTT 700 et 900 que pour la HTT 1050°C ; les pores de ce dernier échantillon, tout en restant accessibles au SO_2, sont devenus plus étroits. KISELEV (10) a effectivement montré que pour un même taux de recouvrement de deux silices macro et microporeuses, la chaleur d'adsorption est d'autant plus importante que les pores sont plus étroits.

Au contraire, pour l'échantillon de La Mure préoxydé, nous constatons que les pores tout en étant accessibles au SO_2 sont les plus étroits pour la température de traitement de 900°C et qu'ils s'élargissent après un traitement thermique à 1000 et 1200°C.

4. Conclusions.

Nous venons de mettre en évidence l'effet important d'une préoxydation qui provoque d'intéressantes modifications texturales. Son action principale est de retarder l'effet classique du traitement thermique qui s'opère jusqu'à 1000°C, température à laquelle la texture devient en partie inaccessible, par suite notamment de la disparition de l'ultramicroporosité ; celle-ci, prédominante pour les échantillons traités à 700 et 800, devient pratiquement inexistante pour le produit porté à 900°C.

Or, si les échantillons subissent une préoxydation, c'est-à-dire une gazéification préalable par l'oxygène, l'action de tout traitement thermique ultérieur sur la porosité est considérablement modifiée; c'est ainsi que la capacité totale d'adsorption augmente considérablement et que l'on constate l'ouverture importante de l'ultramicroporosité après un traitement thermique à 1000°C.

De plus, une telle préoxydation présente l'avantage de rendre la porosité accessible au SO_2 ; cette porosité, pour des pores de rayons compris entre 10 et 25 Å, s'élargit en fonction de l'élévation de température de traitement thermique, depuis 900°C jusqu'à 1200°C.

- BIBLIOGRAPHIE -

-:-:-:-:-:-:-

1. M. DELEPINE : Contribution à l'étude des charbons actifs, Influence de divers facteurs susceptibles de modifier leur texture initiale dans le but d'augmenter leur capacité d'adsorption de SO_2. Thèse Doc. 3ème Cycle, ORSAY 1974.

2. J.M. DALLAVALLE, C. ORR et H.G. BLOCKER : Final Rept. Project 181.119, Georgia Inst. of Technol. , Engng. Exp. Stat. , Atlanta, 30 Avril 1953.

3. J.W. RAMSEY : A Journal of Fuel Science, 1965, 44, 279.

4. H. MARSH et T. SIEMIENIEWSKA : A Journal of Fuel Science, 1967, 46, 442.

5. M. JOZEFCZAK-IHLER, M. FRANÇOIS et H. GUERIN : C. R. Acad. Sci., 1975, 280, 1263.

6. P.A. FAETH : Adsorption and Vacuum Technique, Inst. Sci. Tech. Michigan, 1962, 58.

7. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER : J. Amer. Soc.,1938,60,309.

8. P. CHICHE: J. Chim. Phys.,1962, 59 a)375 b)394.

9. Y.GRILLET, M. FRANÇOIS et D. DEBRUN : J. Chim. Phys.,1974,71,666.

10. A.V. KISELEV : Solid Gas Interface Proceedings of the 2nd Congress of Surface Activity, Butterworths Scientific Publication, 1957, t.II, 179.

- CONCLUSIONS GENERALES -

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude permet de préciser quelques propriétés relatives à la réactivité et à la texture des anthracites.

- Les résultats de l'analyse immédiate et de l'analyse élémentaire ont confirmé la tendance des anthracites à se répartir en deux groupes : l'un regroupant les échantillons dont l'indice de matières volatiles n'excède pas 4,5 % pour un taux de carbone de 95 %, l'autre correspondant à des produits moins riches en carbone mais dont l'indice de matières volatiles atteint 8 %. Ces deux groupes représentent les deux catégories d'anthracites qui se distinguent nettement par la quantité des produits gazeux qu'ils dégagent sous l'influence d'une chauffe sous vide : les peranthracites, dont les anthracites de La Mure et du Donetz, qui peuvent être considérés comme des combustibles ayant subi une transformation métamorphique assez marquée et les anthracites vrais tels que les anthracites des Cévennes et de Douai pour lesquels cette transformation n'a été que partielle.

- Etant donné la nature de ces produits et notamment leur indice de matières volatiles, toute étude doit être effectuée sur des échantillons traités à température relativement élevée. C'est ainsi que nous avons été amenée à considérer des zones de température bien particulières : le domaine de carbonisation pour des températures de traitement comprises entre 600 et 1000°C et le domaine de graphitation correspondant à des températures de 1000 à 3000°C.

- De l'étude de l'influence de la température de traitement thermique sur la texture poreuse déterminée par adsorption d'azote à 77 K et d'anhydride carbonique à 273 et 293 K, dans la zone de carbonisation, il ressort que la capacité totale d'adsorption décroît jusqu'à 1000°C ; la texture est principalement constituée d'ultramicropores jusqu'à 900°C, température à laquelle ceux-ci disparaissent au profit du développement des pores de transition. A 1000°C, se produit un blocage de la porosité dont l'importance varie suivant le mode de traitement, blocage déjà observé sur d'autres carbones étudiés au laboratoire ; quant à la capacité d'adsorption vis-à-vis de SO_2 à 0°C et 20°C, elle ne se manifeste qu'à un faible degré pour le produit carbonisé à 700°C qui présente toutefois des pores très étroits accessibles à cet adsorbat.

- Si l'étude du domaine de graphitation a mis en évidence une discontinuité dans l'évolution de l'oxyréactivité et de la carboxyréactivité en fonction des diverses températures de traitement thermique : 1100, 1200, 1500, 1700, 2000, 2200, 2500 et 3000°C, nous n'avons pas pu constater une réelle similitude entre ces résultats et ceux obtenus sur d'autres produits tels que charbons de bois, coke de Carling spécial, coke de Pernis, etc.., pour lesquels l'exaltation de réactivité se situait pour une H.T.T. bien précise. Dans le cas des anthracites, l'anomalie se manifeste pour une zone de température déterminée, notamment en ce qui concerne la carboxyréactivité ; on peut attribuer ceci à l'augmentation indéniable, bien que faible, de la capacité totale d'adsorption des échantillons traités à 1100 et à 1500, après gazéification par l'anhydride carbonique jusqu'à 50 % d'usure ; cette particularité de présenter une porosité qui subit un accroissement après traitement thermique supérieur à 1000°C est spécifique aux anthracites ; elle pourrait être en relation avec le fait que ceux-ci se comportent, jusque vers 1800-2000°C, comme des carbones non graphitables, caractérisés alors par une réticulation interdisant la réorientation respective des cristallites voisines, sous l'action de la température;

cette absence de mobilité expliquerait la persistance,même à température relativement élevée, de la texture poreuse due à ce mode d'empilement désordonné. Ce n'est qu'à partir de 2000°C environ que la graphitation qui se produit exerce alors une action vigoureuse se manifestant par la disparition progressive de la surface interne et l'augmentation de la densité à l'hélium.

- Après avoir mis au point un mode de pyrolyse à 1000°C, réalisé sous vide primaire de 10^{-3} mm Hg dans une thermobalance étanche, permettant d'obtenir des produits dont la texture poreuse n'est pas totalement bloquée par ce traitement thermique, nous avons procédé à une étude des échantillons obtenus, notamment en les gazéifiant par l'oxygène. C'est ainsi que nous avons mis en évidence le phénomène de chimisorption de l'oxygène, première étape de la réaction de la combustion de ces carbones ; ceci s'explique par la proportion de volume microporeux identique pour les trois échantillons étudiés : La Mure, Donetz et Cévennes.

- Devant la tendance de la porosité à se bloquer lors du traitement thermique qu'exige la nature même des anthracites, nous avons trouvé un moyen de remédier à cet effet en procédant à une gazéification préalable et limitée par l'oxygène, que nous avons appelée "préoxydation". Après une telle préoxydation suivie de traitements thermiques effectués à 700, 800, 900, 1000 et 1200°C, la capacité totale d'adsorption augmente considérablement ; ceci traduit l'ouverture importante de l'ultramicroporosité. Une telle préoxydation présente en outre l'intérêt de rendre la porosité accessible au SO_2 et de conduire, dans le cas de l'anthracite du Donetz, à un produit dont les propriétés texturales se rapprocheraient de celles du tamis moléculaire 4 Å.

- Cette étude des anthracites a montré notamment qu'ils ne pouvaient guère constituer des adsorbants efficaces à moins de les traiter spécialement en leur faisant subir une gazéification partielle par l'oxygène avant tout traitement thermique.

TABLE DES MATIERES

pages

- CHAPITRE I : Présentation des produits étudiés..... 3
  1. Description des anthracites..... 4
  2. Essais de caractérisation..... 4
  3. Mise en évidence des deux groupes d'anthracites..... 6
  Bibliographie..... 11

- CHAPITRE II : Méthodes d'étude de la texture poreuse..... 12
  1. Détermination de la texture par densité à l'hélium.. 13
  2. Détermination de la texture par mesures d'adsorption 15
  3. Conclusions..... 21
  Bibliographie..... 22

- CHAPITRE III : Influence de la température du traitement thermique sur le comportement de certains anthracites..... 23
  1. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de carbonisation..... 25
  2. Etude de différentes pyrolyses à 1000°C..... 27
  3. Influence de la température du traitement thermique dans le domaine de graphitation..... 31
  4. Conclusions..... 47
  Bibliographie..... 50

- CHAPITRE IV : Etude de la gazéification par l'oxygène des produits pyrolysés à 1000°C..... 52
  1. Gazéification par l'oxygène..... 53
  2. Etude de la texture au cours de la gazéification par l'oxygène..... 56
  3. Conclusions..... 59
  Bibliographie..... 60

- CHAPITRE V : Influence d'une préoxydation sur la texture poreuse..... 61

1. Les préoxydations..... 62

2. Modifications texturales en fonction de divers taux de préoxydation pour une même température de traitement : 1000°C..... 63

3. Modifications texturales en fonction de diverses H.T.T. pour un même taux de préoxydation..... 70

4. Conclusions..... 80

Bibliographie..... 81

Conclusions générales..... 82